ORSAY
n° d'ordre

1748

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE PARIS-SUD CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES (CHIMIE)

par

Madame HELLNER née BUDAIN Lucette

SUJET DE LA THESE:

LUMINESCENCES PROVOQUEES PAR IRRADIATION PHOTONIQUE DANS L'ULTRAVIOLET LOINTAIN DE MOLECULES DISPERSEES DANS DES MATRICES RIGIDES A BASSE TEMPERATURE.

Soutenue le 8 Décembre 1976 devant la commission d'examen

MM. M. MAGAT — Président

S. LEACH
Mme C. VERMEIL
MM. P.G. DE GENNES — Examinateurs
M. SCHOTT
R. VOLTZ

ORSAY
n° d'ordre

1748

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE PARIS-SUD CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES (CHIMIE)

par

Madame HELLNER née BUDAIN Lucette

SUJET DE LA THESE:

LUMINESCENCES PROVOQUEES PAR IRRADIATION PHOTONIQUE DANS L'ULTRAVIOLET LOINTAIN DE MOLECULES DISPERSEES DANS DES MATRICES RIGIDES A BASSE TEMPERATURE.

Soutenue le 8 Décembre 1976 devant la commission d'examen

MM.	M. MAGAT	Président
	S. LEACH	Examinateurs
Mme	C. VERMEIL	
MM.	P.G. DE GENNES	
	M. SCHOTT	
	R. VOLTZ	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je remercie Monsieur le Professeur MAGAT d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse et je lui exprime ma reconnaissance pour l'enseignement que j'ai reçu de lui.

Je tiens à exprimer à Monsieur S. LEACH tous mes remerciements pour l'intérêt qu'il m'a témoigné tout au long de mes recherches.

J'exprime toute ma gratitude à Madame C. VERMEIL qui m'a accueillie dans son équipe et qui a dirigé ce travail avec une attention constante.

Je remercie Monsieur le Professeur P.G. De GENNES d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur M. SCHOTT et Monsieur le Professeur R. VOLTZ pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens à remercier mes collègues, Christiane LALO, Jean DESON et Janine FOURNIER pour leur participation à ce travail, Jeannine MASANET pour des discussions intéressantes et Victor MOULANIER pour son aide dans la réalisation de ce mémoire.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548118_0014

S O M M A I R E

	Pages
Chapitre I. INTRODUCTION.	
I - Obtention d'un état électronique par absorption photonique. Cas d'une molécule isolée et piégée en matrices.	1
	1
II - Interactions entre une molécule impureté et un réseau cristallin.	6
A - Interactions statiques.	6
1) Déplacements spectroscopiques.	6
a) σ impureté $\lesssim$ σ matrice.	7
b) σ impureté $\gtrsim$ σ matrice.	7
2) Changement de nature des états excités.	8
3) Potentiel d'ionisation en phase condensée.	9
B - Interactions dynamiques.	11
1) Perturbations spectrales.	12
a) Sur les bandes permises ou rendues permises vibroniquement.	12
1er cas. Petite distorsion du réseau et faible couplage.	12
2ème cas. Distorsion importante et faible couplage.	12
3ème cas. Petite distorsion et couplage fort.	13
4ème cas. Distorsion importante du réseau et fort couplage.	13
b) Induction de bandes interdites.	13
2) Conséquences sur les transitions non radiatives.	13
III - Résumé.	14
Bibliographie du Chapitre I.	15

.../...

Pages

Chapitre II. PREMIER ARTICLE

Réactivité des premiers états électroniques du benzène en phase gazeuse.
Lucette HELLNER et Catherine VERMEIL
J. Chim. Phys., 7I, 1269 (1974). 17

Chapitre III. PARTIE EXPERIMENTALE. 23

I - Dispositif expérimental. Description générale. 23

II - Les sources. 26

a) Les lampes à résonance de gaz rares A, Kr, Xe. 26

b) Les lampes à iode et à mercure. 27

III - Contrôle de la température du cryostat. 28

IV - Produits utilisés. Réalisation des mélanges. 28

a) Produits utilisés. 28

b) Réalisation des mélanges. 30

V - Conditions de dépôt. 30

Bibliographie du chapitre III 32

Chapitre IV. DEUXIEME ARTICLE.

V.U.V. Excitation of benzene. C_6H_6 and C_6D_6 fluorescence and phosphorescence in argon and nitrogen matrices.
Lucette HELLNER et Catherine VERMEIL
J. Mol. Spectrosc., 60, 7I (1976). 33

Chapitre V. TROISIEME ARTICLE.

V.U.V. Excitation of benzene. C_6H_6 fluorescence and phosphorescence in rare gas and nitrogen matrices.
Lucette HELLNER and Catherine VERMEIL
J. Mol. Spectrosc., 62, 313 (1976). 55

.../...

Pages

Chapitre VI. QUATRIEME ARTICLE.
Phosphorescence et thermoluminescence de SO_2 dispersé en matrices rigides par excitation dans l'U.V. lointain.
C. LALO, L. HELLNER, J. DESON et C. VERMEIL, J. Chim. Phys., 73, 237 (1976). 68

Chapitre VII. INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT SUR LES ELECTRONIQUES DE MOLECULES DISPERSEES EN MATRICES ($NO - CO - SO_2 - C_6H_6$). 77
I - Introduction. 77
II - Spectroscopie d'absorption. 78
1 - NO 78
2 - CO 78
3 - SO_2 79
4 - C_6H_6 79
III - Photoluminescence en phase gazeuse et en matrice. 81
IV - Déplacements observés sur les spectres. 83
1) σ impureté $\lesssim \sigma$ matrice (SO_2). 83
2) σ impureté $> \sigma$ matrice (C_6H_6). 85
V - Caractéristiques des spectres d'émission dues à l'interaction des phonons. 86
1) Cas d'une transition interdite par symétrie. 86
2) Cas des transitions seulement interdites par spin. 87
a) Distorsion importante: C_6H_6. 87
b) Faible distorsion : SO_2. 87
c) Cas de CO. 88
3) Cas d'une transition totalement permise NO (B - X). 88
Bibliographie du Chapitre VII 89

CONCLUSION. 91
Bibliographie de la conclusion. 94

Chapitre I

I N T R O D U C T I O N

I OBTENTION D'UN ETAT ELECTRONIQUE PAR ABSORPTION PHOTONIQUE. CAS D'UNE MOLECULE "ISOLEE" ET PIEGEE EN MATRICE.

La photochimie doit être considérée à côté de la spectroscopie et de la théorie des groupes comme un moyen d'accès à la connaissance de la structure électronique moléculaire. Mais, en général, le résultat de la photolyse (émission, dissociation) ne renseigne pas directement sur l'état électronique atteint par absorption du photon; et la détermination des mécanismes, intra et intermoléculaires de dissipation de l'énergie en fonction des courbes de potentiel de la molécule reste un problème fort complexe. Il est tentant d'essayer de la simplifier en supprimant au maximum les phénomènes intermoléculaires. La recherche expérimentale des processus de désactivation intramoléculaires doit ainsi s'effectuer, autant que possible, dans des conditions de "molécule isolée".

La photolyse en phase gazeuse peut apparaître comme la méthode idéale pour ce type d'étude. Mais pour éviter la désactivation par collisions soit de l'état préparé par absorption, soit de l'état émetteur, il est nécessaire d'effectuer les expériences à faible pression. En dehors du fait que ceci conduit à des conditions expérimentales difficiles (faible concentration en espèce active), cette méthode se révèle insuffisante pour comprendre les phénomènes intramoléculaires responsables du comportement photolytique du benzène par exemple.

.../...

En effet, lorsque la molécule de benzène est excitée en phase gazeuse dans sa première bande d'absorption $\tilde{A}^1B_{2u} - \tilde{X}^1A_{1g}$ entre 260 et 246 nm, on peut dresser le bilan des rendements quantiques des principaux processus de désactivation comme suit :

$$\left.\begin{array}{lll} \Phi_{fluor} = 0,18 & (1) & \\ \Phi_{triplet} = 0,70 & (2) & \\ \Phi_{isom} \simeq 0,03 & (3) & \end{array}\right\} \quad \Phi_{total} \simeq 0,9$$

Φ triplet est mesuré par une méthode indirecte puisque la phosphorescence n'est pas observée en phase gazeuse. Mais pour des niveaux vibrationnels élevés ($E_{vib} \geqslant$ 2500 cm^{-1}, $\lambda_{exc} <$ 246 nm), NOYES et HARTER (1) ont montré que les rendements quantiques de fluorescence, et en état triplet, tendent vers zéro. En prenant le spectre d'absorption à haute résolution, CALLOMON, PARKIN et LOPEZ-DELGADO (4) montrent qu'à partir de ce seuil d'énergie certaines bandes vibrationnelles deviennent diffuses. Ils déduisent de leur étude, d'une part, qu'un nouveau processus devient brusquement prédominant (sa vitesse augmente d'un facteur 10^3 en 400 cm^{-1} et, d'autre part, d'après la largeur de certaines bandes, que c'est une voie de désactivation très rapide ($R \simeq 10^{12}$ sec^{-1}). Par une étude à très faible pression ($P = 5 \times 10^{-7}$ torr), PARMENTER et WHITE (5) ont montré que le rendement de fluorescence tend vers zéro à partir d'une certaine énergie vibrationnnelle et que pour des énergies inférieures, le rendement total reste toujours très inférieur à 1. Le déficit en rendement quantique n'est compensé par aucun mécanisme identifié jusqu'à maintenant que nous appellerons le "processus 3".

Le premier article (chapitre II), inclus dans ce travail est un essai d'identification de ce processus avec un processus de photodissociation ou de photoisomérisation.

Des mélanges de C_6H_6 et D_2 ont été irradiés à différentes énergies afin d'essayer de mettre en évidence la formation de C_6H_5D. C_6H_5D a été détecté lors des irradiations à 253,7 nm mais le rendement de formation de ce produit n'augmente pas au-delà du seuil. Donc sa formation n'est absolument pas liée au "processus 3". Ce processus n'est donc pas un processus de photodissociation en C_6H_5 + H et s'il est dû à une photoisomérisation, celle-ci doit être réversible avec une très grande constante de vitesse.

L'apparition de ce "processus 3" pour les niveaux vibrationnels élevés du premier état électronique $^1B_{2u}$ semble ne pas être caractéristique de la phase gazeuse. EASTMAN (6) a montré qu'en solution l'extinction de la fluorescence obtenue en augmentant la température (entre 77 et 330K) devait être attribuée à un processus intramoléculaire puisque ce phénomène ne dépend pas du type de solvant utilisé. Ce processus qui a une énergie d'activation de 2000 cm^{-1} doit donc être selon lui rapproché du "processus 3" en phase gazeuse.

Lorsque la température des solutions est abaissée à 77 K ou lorsque le benzène est dispersé dans des matrices de gaz rares ou pour C_6D_6 dans C_6H_6 (cristal mixte), à une température voisine de celle de l'hélium liquide la phosphorescence apparaît.

Cet exemple montre que les processus de désactivation qui vont conduire à l'état émetteur à partir de l'état excité, c'est-à-dire les transitions non radiatives, même si elles sont intramoléculaires, sont fortement influencées par les conditions où se trouve placée la molécule. Les résultats obtenus en phase gazeuse seront donc, en général, insuffisants pour l'étude de ces phénomènes.

.../...

Aussi, l'autre technique qui consiste à piéger des molécules à faible concentration dans des matrices de gaz rares à basse température, présente certains avantages pour l'étude des phénomènes intramoléculaires

1) à des concentrations aussi faibles que 0,3 %, on peut négliger les interactions entre les molécules piégées que nous appellerons "molécules impureté". C'est de ce point de vue que l'on peut parler de molécule isolée.
2) à une température de l'ordre de 5 ou 6 K, on peut admettre que les molécules ne migreront pas pour former des agrégats.
3) les gaz rares cristallisent à ces températures dans les systèmes cubique face centrée ou hexagonal compact.

Il est alors possible d'exprimer mathématiquement le potentiel d'interaction entre la molécule "impureté" qui occupe un site de substitution et les molécules ou les atomes constituant la cage.

Cette méthode a été abondamment utilisée, principalement pour la mise en évidence et l'étude spectroscopique de nombreux radicaux libres (7-8-9). Elle a été utilisée ici pour l'étude du benzène et de SO_2 (chapitres IV, V, VI).

Mais cette technique a différentes conséquences sur les phénomènes qui nous intéressent dans ce travail : les plus connues sont résumées dans le paragraphe suivant.

- La différence de potentiel d'interaction entre deux états vibrationnels ou électroniques entraîne des déplacements sur les spectres par rapport à ceux en phase gazeuse. En spectroscopie électronique, les déplacements vont de quelques centaines de cm^{-1} pour les premiers états à plusieurs milliers de cm^{-1} pour les états supérieurs.

.../...

- De plus, la spectroscopie comparée en phase gazeuse et en phase solide peut aider à la détermination de la nature des états (Rydberg ou valence), pour autant qu'on puisse distinguer des états de Rydberg et de valence dans les molécules polyatomiques (10).

En effet, les états de valence sont plutôt déplacés vers le rouge (plus faible énergie) lorsque l'on passe de la phase gazeuse à la phase solide alors que les états de type Rydberg sont plutôt déplacés vers le bleu (plus haute énergie); ces derniers peuvent même "disparaître" complétement du spectre. Une conséquence de cette dernière remarque est la remise en question de la définition du potentiel d'ionisation en phase solide s'il est pris comme limite des séries de Rydberg en phase gazeuse.

- Enfin, par effet cage, des barrières de potentiel peuvent apparaître donnant à des états dissociatifs un caractère liant (11).

Toutes ces modifications de courbes de potentiel, principalement celles concernant les états supérieurs, auront des conséquences sur le comportement photolytique de la molécule isolée dans la matrice.

Or les études d'émission ont été faites principalement jusqu'à maintenant, soit en excitant la molécule dans l'ultraviolet proche, c'est-à-dire dans ses tous premiers états, soit en bombardant le dépôt aux rayons X ou γ. A l'aide de ces deux types d'excitation, on obtient en général des émissions à partir des mêmes états, les états les plus bas. Mais la préparation des états émetteurs peut être radicalement différente dans les deux cas. Ces états sont essentiellement peuplés (12) indirectement à partir d'espèces chargées lors de la radiolyse. Le travail représenté ici concerne un domaine d'excitation intermédiaire (états électroniques de part et d'autre du potentiel d'ionisation en phase gazeuse) pauvre en résultats expérimentaux.

.../...

INTERACTIONS ENTRE UNE MOLECULE IMPURETE ET UN RESEAU CRISTALLIN.

A - Interactions statiques.

1) Déplacements spectroscopiques

Les déplacements sur les spectres d'émission ou d'absorption électroniques ou vibrationnels par rapport à la phase gazeuse, dépendent de la matrice.

Les déplacements sur les spectres électroniques sont interprétés comme une différence d'interaction du milieu environnant sur les états impliqués dans la transition observée (13) :

$$\Delta\nu = \nu_{matrice} - \nu_{gaz} = V^{*} - V.$$

Si l'énergie du potentiel intermoléculaire est considérée comme résultant d'une contribution électrostatique, inductive, dispersive et répulsive, le déplacement peut s'exprimer sous la forme :

$$\Delta\nu = \Delta V_{élect.} + \Delta V_{ind.} + \Delta V_{dis.} + \Delta V_{rép.}$$

Quand les gaz rares ou l'azote cristallisent dans le système cubique face centrée et que l'impureté occupe un site substitutionnel, la contribution électrostatique s'annule à cause de la symétrie du site. Pour exprimer les autres termes, un potentiel de type Lennard-Jones (6-12) est souvent choisi. Dans le cas d'une impureté polaire dans une matrice non polaire, ce potentiel est de la forme (14) :

$$V(r) = 4 \underbrace{\varepsilon_{ab}\left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r}\right)^{12}\right.}_{\text{terme répulsif}} \underbrace{-\left.\left(\frac{\sigma_{ab}}{r}\right)^{6}\right]}_{\text{terme dispersif}} \underbrace{-\frac{\alpha_a \mu_b^2}{r^6}}_{\text{terme inductif}}$$

.../...

ε_{ab} étant la valeur minimum du potentiel et σ_{ab}, la valeur du diamètre d'interaction pour lequel V(r) = 0. Ces grandeurs sont définies en fonction des paramètres $\varepsilon_a, \sigma_a, \varepsilon_b, \sigma_b$ des deux molécules a, b, interagissant :

$$\varepsilon_{ab} = \sqrt{\varepsilon_a \varepsilon_b}$$

$$\sigma_{ab} = \frac{1}{2}(\sigma_a + \sigma_b).$$

MOELWYN -HUGHES (14) propose une règle de combinaison qui peut être mise sous la forme (16) :

$$\varepsilon_{ab}\sigma_{ab}^6 = \frac{2\alpha_a\alpha_b}{(\alpha_b^2/\varepsilon_b\sigma_b^6) + (\alpha_a^2/\varepsilon_a\sigma_a^6)}$$

en fonction de la polarisabilité α des molécules a et b.

a) $\sigma_{\text{impureté}} \leq \sigma_{\text{matrice}}$.

On suppose que "l'impureté" occupe le centre d'un site de substitution du réseau cubique à faces centrées. Les douze plus proches voisins de la molécule sont à une distance $d_o = a_o/\sqrt{2}$ où a_o est l'arête du cube élémentaire du réseau cristallin. En sommant sur les douze plus proches voisins l'expression du potentiel devient :

$$V = 4\varepsilon_{ab}\left[12,13\left(\frac{\sigma_{ab}}{r}\right)^{12} - 14,45\left(\frac{\sigma_{ab}}{r}\right)^{6}\right] - 14,45\frac{\alpha_a\mu_b^2}{r^6}$$

V(r = d) est calculé pour l'état fondamental de la molécule. De la mesure de déplacement, on peut déduire la valeur du potentiel d'interaction dans l'état excité ($V^* = \Delta\nu + V$) et les caractéristiques $\varepsilon_b^*, \sigma_b^*, \alpha_b^*$ et μ_b^* de l'état excité (13).

b) $\sigma_{\text{impureté}} > \sigma_{\text{matrice}}$.

Dans ce cas, si la structure cristalline est conservée il faut admettre un tassement des atomes ou des molécules constituant le cristal autour de l'impureté. Par rapport au centre de cette molécule les plus proches voisins subiront un recul. Une nouvelle distance moyenne $d_o = ad_o$ ($a > 1$) peut être calculée par une méthode due à MC CARTY (17) qui considère l'ensemble formé par l'impureté et ses 54 voisins (pour $\sigma_{\text{impureté}} < \sigma_{\text{matrice}}$ $a \leq 1$). a est ajusté pour les valeurs de σ et ε de l'état fondamental données dans la littérature. Les valeurs de σ^* et ε^* que l'on peut

calculer par la méthode décrite au paragraphe précédent sont sujets à caution car l'on suppose a invariant quand on passe à l'état excité.

Nous venons de montrer comment peuvent être utilisées les valeurs expérimentales des déplacements. Mais le bien fondé de cette méthode n'est pas acquis car les grandeurs déterminées (σ^+ et ε^+) sont difficilement accessibles aussi bien expérimentalement que théoriquement.

Aussi, récemment, le modèle a été testé par BRUNO et JODL (16) qui, à partir des fonctions d'onde du système ont calculé, dans le cas de l'azote en matrice d'argon, les déplacements auxquels on pouvait s'attendre en prenant un potentiel d'interaction de type Lennard-Jones. L'écart entre les valeurs calculées et mesurées pourrait selon eux être diminué si le calcul tenait compte de l'orientation de la molécule dans son site.

2) Changement de nature des états excités.

Les transitions moléculaires de type Rydberg sont, en général, plus perturbées que les transitions de valence. Comme nous l'avons déjà écrit dans l'introduction de ce chapitre, ces états peuvent même "disparaître" du spectre. BOURSEY et RONCIN (18) ont montré que la transition de la molécule de NO, $C^2\Pi - X^2\Pi$, est absente du spectre d'absorption en matrices d'argon et de néon. D'autres modifications peuvent apparaître. Par exemple, en phase gazeuse, le benzène a un spectre très structuré entre 135 et 160 nm et WILKINSON (19) l'a attribué à quatre séries de Rydberg. Quand cette molécule est dispersée en matrice, le spectre devient diffus, présentant seulement quelques épaulements attribués à des états excitoniques (20-21).

.../...

Les états de type Wannier E_n^i sont décrits selon une série hydrogénoïde qui converge vers le bas de la bande de conduction du cristal :

$$E_n^i = E_G^i - G/n^2$$

E_G^i étant l'énergie de la bande interdite de l'impureté.

3) Potentiel d'ionisation en phase condensée.

En phase gazeuse, les potentiels d'ionisation peuvent être définis comme la limite des séries d'états de Rydberg identifiés sur le spectre. Les mesures de potentiel d'ionisation en solution ou dans les verres à 77 K, donnent, en général, un abaissement de 1 à 2 eV par rapport à la phase gazeuse (22).

OPHIR et ses collaborateurs (23) ont mesuré le seuil de photoémission du benzène dans les gaz rares, ils trouvent 8 eV dans l'argon, 8,4 eV dans le krypton, valeurs qui doivent être comparées au potentiel d'ionisation en phase gazeuse qui est de 9,25 eV (19).

Ainsi, en phase condensée, le seuil d'apparition de charges séparées n'est plus une caractéristique de la molécule mais il doit être défini en fonction de l'ensemble du cristal. Les états moléculaires doivent être placés dans la bande interdite du cristal (figure 1) ; la formation d'espèces chargées doit apparaître pour une énergie supérieure ou égale à E_G^i. Un tel schéma n'est valable que pour un cristal parfait et infini et le seuil en question ne sera pas défini avec une telle précision dans un dépôt réel où la situation de toutes les "impuretés" n'est pas équivalente vis-à-vis de leur environnement.

Le fait que les états de Rydberg soient généralement déplacés vers les plus hautes énergies alors que ces déterminations expérimentales tendent à montrer que le seuil de séparation de charges est abaissée en phase condensée n'est pas en contradiction avec un tel modèle.

.../...

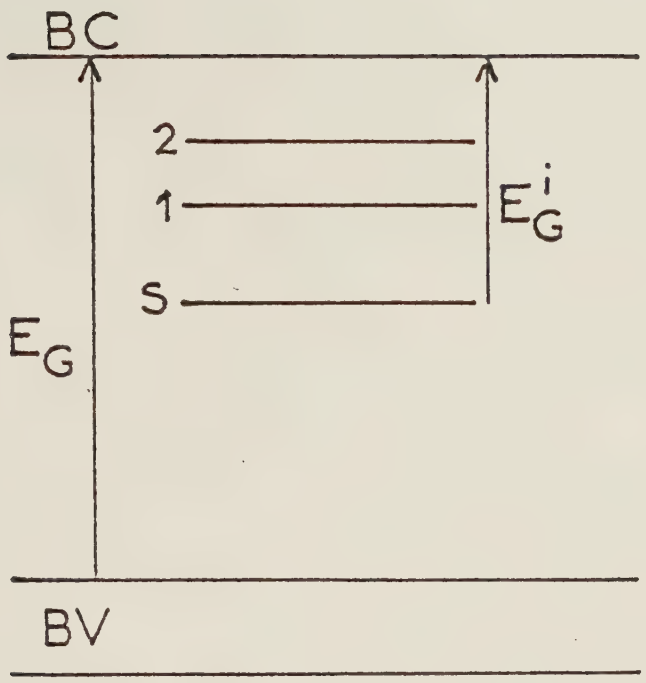


Figure 1 - Schéma des niveaux d'énergie d'une impureté i dans un cristal.
BC, bande de conduction
BV, bande de valence
E_G, énergie correspondant à la bande interdite du cristal pur
S, état fondamental de l'impureté
1,2, états électroniques excités de l'impureté.

B - Interactions dynamiques (24)

Un atome (ou une molécule) situé à un noeud du réseau est soumis à des vibrations dites externes. Les vibrations sont de deux types : les modes de rotation ou de libration (rotation gênée) et les modes de translation. L'énergie associée à ces différents mouvements est quantifiée; le quantum d'énergie étant le phonon. Les spectres de fréquence des cristaux de gaz rares purs ne peuvent pas être mis en évidence par absorption photonique mais ils ont été calculés à partir de nombreux modèles.

Lorsqu'une impureté est introduite dans le cristal, l'absorption devient active puisque le moment dipolaire d'une paire hétérogène est différent de zéro. Les vibrations du réseau sont alors perturbées, plus ou moins localement selon les propriétés relatives de l'atome (ou de la molécule), substitué et de la molécule substituante (masse, constante de force).

L'impureté peut aussi être utilisée comme une sonde pour l'étude des propriétés dynamiques du réseau récepteur puisque ses spectres électroniques et vibrationnels sont perturbés par les fréquences de vibration du réseau.

Ces modes perturbés peuvent être calculés comme les modes normaux et ceci permet d'attribuer certaines bandes satellites aux modes du cristal. RONCIN et BOURSEY (18) attribuent les bandes satellites des bandes de vibration de la transition B - X de NO à des modes de libration du réseau. WELSH et ses collaborateurs (25) ont obtenu certaines caractéristiques des cristaux de gaz rares par l'étude en spectroscopie infrarouge de la molécule d'hydrogène dans les gaz rares. EWING et PIMENTEL (26) montrent que certaines caractéristiques du spectre infra rouge de CO solide sont dues aux modes de vibration et de libration du cristal. Donc, l'existence des ces interactions dynamiques rend difficile l'analyse spectroscopique des émissions en ce qui concerne les niveaux de la molécule étudiée,

.../...

Mais quand on passe à une molécule comme le benzène, il est encore difficile de rendre compte de façon quantitative des interactions dynamiques.

HOCHSTRASSER et PRASSAD (27) ont décrit quatre cas type d'interactions dynamiques.

1) Perturbations spectrales.

a) Sur les bandes permises ou rendues permises vibroniquement.

Les bandes satellites qui accompagnent les bandes de l'impureté dans le cristal sont définies par la distorsion du réseau créé par la substitution et par la force de couplage entre l'excitation de l'impureté et le réseau. Ainsi, on peut distinguer quatre cas.

1er cas. Petite distorsion du réseau et faible couplage.

La transition pure (ou bande zéro phonon) reste la plus importante. Une bande large en fréquence est impliquée dans les transitions satellites dues aux phonons qui accompagnent la transition électronique pure.

2ème cas. Distorsion importante et faible couplage.

Une région étroite en fréquence correspondant aux modes résonnants est impliquée dans les bandes phoniques, mais la bande zéro phonon reste la plus importante, les processus multiphonons qui l'accompagnent sont faibles et les bandes satellites sont des bandes à un phonon des modes résonnants.

.../...

3ème cas. Petite distorsion et couplage fort.

Une bande large en fréquence caractérise la transition avec phonons. Les bandes de phonon sont plus intenses que les bandes zéro phonon des divers niveaux vibroniques.

4ème cas. Distorsion importante du réseau et fort couplage.

La transition électronique est fortement couplée avec des modes de résonance et une progression dans le mode de résonance apparait. La bande zéro phonon est faible par rapport à la bande de phonons.

b) Induction de bandes interdites.

Les structures de phonon décrites dans le paragraphe ci-dessus sont dues à des phonons de représentation totalement symétrique . Ce sont les structures qui accompagnent les bandes permises ou vibroniquement permises. Par contre, la bande O - O d'une transition interdite, lorsqu'elle est purement électronique, peut être rendue permise par l'activité de phonons (ou modes de vibrations externes) du réseau dont la représentation est adéquate pour la levée d'interdiction (28).

2) Conséquences sur les transitions non radiatives.

Les transitions non radiatives ne sont plus intramoléculaires, mais font intervenir les phonons du réseau. Deux modèles sont proposés par FROSCH (29). D'abord celui de la supermolécule où la molécule devient une molécule modifiée par les modes de vibration de son environnement. Dans le deuxième modèle, le milieu est seulement une éponge à énergie (analogie avec les collisions en phase gazeuse) mais quantifiée où se dissipera l'énergie en excès provenant de la relaxation. Ce dernier modèle est appliqué par NITZAN et JORTNER (30) à la relaxation vibrationnelle.

.../...

III. RESUME.

Les principaux résultats présentés ici concernent les émissions obtenues entre 200 et 600 nm lorsque deux molécules, le benzène et l'anhydride sulfureux dispersés en matrice de gaz rares (0,3 %) sont excités dans l'ultra-violet lointain à environ 5 K (chapitre IV, V, VI).

Ces études ont été faites à l'aide d'un appareillage original décrit au chapitre III.

Pourquoi ces deux molécules ?

La molécule de benzène a toujours été une molécule cible pour les expérimentateurs et les théoriciens car elle se situe à la frontière des petites et des grosses molécules. De plus, nous espérionspar une étude en phase solide, éclaircir les problèmes soulevés par l'étude en phase gazeuse (chapitre III).

En ce qui concerne l'anhydride sulfureux, en dehors du fait que la connaissance de sa photochimie est importante pour résoudre les problèmes de pollution, elle est intéressante à étudier en matrice car ses dimensions permettent une exploitation quantitative des résultats spectroscopiques plus poussée que dans le cas du benzène.

Ensuite, nous discuterons (chapitre VII) de l'influence de l'environnement sur les états électroniques de molécules dispersées en matrice où il sera inclus, les résultats obtenus au laboratoire, dans les mêmes conditions expérimentales, concernant les molécules de NO et de CO. La comparaison est conduite selon les chapitres suivants :

- spectroscopie d'absorption
- photoémission en phase gazeuse et en matrice
- les déplacements sur les spectres
- les caractères des spectres attribués aux phonons.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

(1) W.A. NOYES and D.A. HARTER, J. Chem. Phys., 37, 583 (1962).

(2) C.S. PARMENTER, Adv. Chem. Phys., 22, 365 (1972).

(3a) K.E. WILZBACH, A.L. HARKNESS and L. KAPLAN, J. amer. Chem. Soc., 90, 1116 (1968).

(3b) L. KAPLAN and K.E. WILZBACH, J. amer. Chem. Soc., 90, 3291 (1968).

(4) J.H. CALLOMON, J.E. PARKIN and R. LOPEZ-DELGADO, Chem. Phys. Letters, 13, 125 (1972).

(5) C.S. PARMENTER and A.H. WHITE, J. Chem. Phys., 50, 1631 (1969).

(6) J.W. EASTMAN, J. Chem. Phys. 49, 46I7 (I968).

(7) A.M. BASS et H.P. BROIDA "Formation and Trapping of Free Radicals", Academic Press, New York and London (1960).

(8) G.C. PIMENTEL and S.W. CHARLES, Pure Appl. Chem., 7, 111 (1963).

(9) D.E. MILLIGAN and M.E. JACOX, "Low temperature Spectroscopy" by Beat-Mayer (American Elservier Publishing Company,Inc. New York, 1971 p. 556.

(10) C. SANDORFY, communication privée.

(11) L.E. BRUS and V.E. BONDYBEY, J. Chem. Phys., 62 620 (1975)
" " " " " Chem. Phys. Let., 36, 252 (1975).

(12) P.O'NEIL, G.A. SALMON and R. MAY, Proc. Roy. Soc. Lond., A 347, 61 (1975).

(13) J.Y. RONCIN, Chem. Phys. Letters, 3, 408 (1969).

(14) J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS and R.B. BIRD "Molecular Theory of gases and liquids" John Wiley New York (1964), p. 987.

.../...

(15) E.A. MOELWYN-HUGHES "Physical Chemistry" (1961), Pergamon Press, p. 340.

(16) R. BRUNO and H.J. JODL, Phys. Stat. Sol. (b), 67, 539 (1975).

(17) MC CARTY Jr, J. Chem. Phys., 52, 4973 (1970).

(18) E. BOURSEY and J.Y. RONCIN, J. Mol. Spectrosc., 55, 31 (1975).

(19) P.G. WILKINSON, Can. J. Phys., 34, 596 (1956).

(20) B. KATZ, M. BRITH, B. SHARF and J. JORTNER, J. Chem. Phys., 50, 5195 (1969).

(21) J.G. ANGUS and G.C. MORRIS, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 11, 309 (1970).

(22) C. VERMEIL, M. MATHESON, S. LEACH, F. MULLER, J. Chim. Phys., 61, 596 (1964)

(23) Z. OPHIR, B. RAZ, J. JORTNER, V. SAILLE, N. SCHWENTNER, E.E. KOCH, M. SKIBOWSKI and W. STEINMANN, J. Chem. Phys., 62, 650, (1975).

(24) P.M.A. SHERWOOD "Vibrational Spectroscopy of Solids" Cambridge University Press (1972).

(25a) R.J. KRIEGLER and H.L. WELSH, Can . J. Phys., 46, 1181, (1968).

(25b) J. DE REMIGIS and H.L. WELSH, Can . J. Phys., 48, 1623, (1970).

(26) G.E. EWING et G.C. PIMENTEL, J. Chem. Phys., 35, 925 (1961).

(27) R.M. HOCHSTRASSER and P.N. PRASSAD, J. Chem. Phys., 56, 2814 (1972).

(28) K. DRESSLER "Proceedings of the 12th European Congress on Molecular Spectroscopy, Strasbourg, France", July, 1975 (Elsevier), p. 355.

(29) R.P. FROSCH "Excited State Chemistry" Gordon and Breach, 1970, p. 1.

(30) A. NITZAN and J. JORTNER, J. Chem. Phys., 56, 5200 (1972)

" " " " , J. Chem. Phys., 58, 2412 (1973).

Chapitre II

N° 192. — RÉACTIVITÉ DES PREMIERS ÉTATS ÉLECTRONIQUES DU BENZÈNE EN PHASE GAZEUSE,

par Lucette Hellner et Catherine Vermeil.

(Équipe de recherche du CNRS, ESPCI, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.)

(Manuscrit reçu le 26.4.74.)

SOMMAIRE

La formation de C_6H_5D a été mise en évidence lors de l'irradiation de mélanges de C_6H_6 et de D_2 à 253,7 nm, avec un rendement quantique d'environ 0,01. Cet échange n'est plus détectable pour des énergies photoniques supérieures (228,8 et 185 nm). Il ne peut donc pas être relié au processus de désactivation (non identifié) de l'état $^1B_{2u}$ qui vient se substituer à la fluorescence et au passage inter-système à partir des niveaux vibrationnels élevés.

SUMMARY

During the photolysis of mixtures of C_6H_6 and D_2 at 253,7 nm, C_6H_5D can be detected with a quantum yield of about 0,01. This exchange is no longer detected for greater energies (228,8 and 185 nm). Thus, no relation exists between this observed exchange and the $^1B_{2u}$ desactivation process (unidentified) which appears for high vibrational levels when fluorescence and inter-system crossing disappear.

En phase gazeuse, la molécule de benzène excitée dans son premier état singulet $^1B_{2u}$ par l'absorption d'une radiation dont la longueur d'onde est comprise entre 260 et 250 nm a deux modes prédominants de désactivation, la fluorescence et le passage inter-système vers l'état $^3B_{1u}$. Pour des longueurs d'onde inférieures à 250 nm, les rendements de ces deux processus diminuent rapidement pour devenir voisins de zéro vers 246 nm. Ainsi lorsque l'on atteint par absorption des niveaux vibrationnels élevés de l'état $^1B_{2u}$ la désactivation a lieu par une troisième voie (1). Signalons que les xylènes ont un comportement identique (2). En prenant le spectre d'absorption à haute résolution, Callomon et coll. (3) montrent qu'à partir de ce seuil d'énergie ($\lambda < 250$ nm), certaines bandes vibrationnelles deviennent diffuses et ceci peut aller jusqu'à une disparition totale de la structure rotationnelle. Ils déduisent de leur étude, d'une part, que ce troisième processus devient *brusquement* prédominant (sa vitesse augmente d'un facteur 10^3 en 400 cm^{-1} (soit 1,1 kcal/mole) et d'autre part, d'après la largeur de certaines bandes, que c'est une voie de désactivation très rapide ($k \simeq 10^{12}$ s^{-1}).

Pour rendre compte de ce processus de désactivation, non radiatif, les auteurs ont envisagé des couplages des niveaux vibrationnels élevés de l'état $^1B_{2u}$ avec différents états du benzène :

— avec un quasi-continuum formé par une grande densité de niveaux des états inférieurs (état fondamental, états triplets);

— avec un autre état électronique du benzène.

Ces couplages se manifesteraient par l'un des processus suivants :

1. une prédissociation,
2. la formation d'isomères stables,
3. la formation d'intermédiaires ou d'isomères instables avant le retour à l'état fondamental.

Le fait que Callomon et coll. (3) n'ont pas détecté d'hydrogène moléculaire en irradiant le benzène avec des longueurs d'onde dont l'énergie est supérieure à l'énergie de dissociation de $C_6H_5 - H$ (4) ($110{,}0 \pm 0{,}2$ kcal/mol^{-1} $\equiv \lambda = 259 \pm 5$ nm) semblait en défaveur de la prédissociation. Pourtant cette absence aurait pu s'expliquer par une réaction inverse $C_6H_5 + H \rightarrow C_6H_6$ rapide ou par la réaction (5) :

$$H + C_6H_6 \rightarrow C_6H_7$$
$$C_6H_7 + H \rightarrow C_6H_8 \ldots, \text{etc...}$$

au détriment de la réaction $H + H \rightarrow H_2$.

En ce qui concerne les processus 2 et 3, Wilzbach et Kaplan (6) montrent que le rendement en benzvalène (et en benzvalène « chaud ») augmente avec l'énergie d'excitation mais ne comble pas le déficit en rendement quantique total.

Nous avons cherché à mettre en évidence par échange isotopique la formation éventuelle par irradiation d'un intermédiaire instable d'une durée de vie suffisante pour que la réaction $C_6H_6 + D_2 \rightarrow C_6H_5D + HD$ ait lieu (processus 3).

Processus radiatifs et non radiatifs.

1) *Fluorescence.*

La fluorescence du benzène à l'état gazeux est connue à partir de son premier état singulet $^1B_{2u}$. Les rendements quantiques en ont été mesurés par Noyes et ses collaborateurs (7-9) pour des pressions supérieures à 10 torr (niveaux thermalisés); ils trouvent $\Phi_F = 0{,}18$ pour $\lambda = 266{,}7$, 258,9, 253,7 et 252,9 nm. Ce rendement décroît pour $\lambda < 252$ nm (8). Plus récemment, Parmenter et coll. (10) ont repris ces déterminations à des pressions suffisamment basses ($P < 0{,}1$ torr) pour éviter la relaxation collisionnelle et obtiennent pour le rendement Φ_F les valeurs de 0,22, 0,27 et 0,25 pour $\lambda = 266{,}7$,

TABLEAU I

Rendements quantiques des différents processus identifiés.

Processus	Longueur d'onde d'irradiation en nm					
	253,7	248	242	240	237	234,5
Benzvalène (*a*)	0,016	0,022	0,024	—	0,037	—
Benzvalène « chaud » (*b*)	0,03	0,07-0,06	—	—	0,16	—
Produit d'addition avec le butène	0,010	0,008	0,006	—	0,003	—
Fluorescence	0,18	0,10	0	—	0	—
Triplet	0,7	0,7	faible	0	0	0
Φ_{total} (*c*)	0,92	0,89	—	—	0,16	—

(*a*) Rendement en benzvalène isolé (25 torr de benzène/1 atm de *cis*-2-butène).
(*b*) Rendement supposé en benzvalène chaud, intermédiaire dans le réarrangement de 1,3,5 en 1,2,4 benzène-d_3.
(*c*) Le rendement total est obtenu en faisant la somme des rendements en benzvalène « chaud », en produit d'addition, en état triplet et du rendement de fluorescence.

258,9 et 252,9 nm, lequel rendement tend vers 0 pour $\lambda \leqslant 246$ nm ($E_{vib.} \simeq 2\,500$ cm^{-1}).

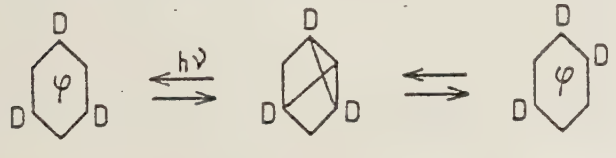
2) *Rendement en état triplet.*

La phosphorescence n'est pas observée dans le benzène en phase gazeuse. On sait cependant, grâce à des mesures indirectes, que le passage intersystème vers l'état $^3B_{1u}$ est une voie importante de désactivation de l'état $^1B_{2u}$ même en phase gazeuse. Le rendement Φisc* a été mesuré par différentes méthodes [11-12]; il est trouvé indépendant de la longueur d'onde excitatrice [8] pour λexc $\geqslant$ 252 nm. Parmenter [1] propose Φisc = 0,7 pour le passage intersystème des niveaux thermiques de $^1B_{2u}$. Pour les niveaux vibrationnels élevés, Noyes et Harter [8] pour λexc = 242 nm, et Poole [13] pour λexc = 234,5 et 240 nm ont trouvé un rendement Φisc nul, dans la limite de sensibilité des méthodes employées. Comme il n'existe aucune méthode directe de détection de l'état triplet, ces déterminations ne peuvent pas être rapportées à la molécule isolée.

L'addition de butène au benzène n'affecte pas le rendement de fluorescence. Ceci indique que la formation de l'état triplet n'est pas induite par des collisions [14].

3) *Photochimie.*

Wilzbach, Harkness et Kaplan [6a] ont observé, en irradiant le benzène, 1-3-5 d_3 à 253,7 et 248 nm, son réarrangement en 1-2-4 d_3, l'intermédiaire le plus probable étant le benzvalène :



(*) Isc, abréviation de « intersystem crossing », expression anglo-saxonne pour « passage intersystème ».

Ils ont mesuré un rendement en molécules réarrangées de 0,015 à 253,7 nm et de 0,035 à 248 nm. En irradiant en présence de substances (2-butène) capables d'une part, de faciliter la relaxation vibrationnelle du benzvalène excité et d'autre part, d'empêcher sa disparition photosensibilisée par le benzène, Kaplan et Wilzbach [6b] ont pu isoler le benzvalène comme produit de la photolyse du benzène entre 253,7 et 237 nm. Les rendements obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

Ils ont trouvé [6b] en outre, en irradiant le benzène en phase vapeur en présence de *cis*-2-butène, un produit d'addition 1-3, le 6,7-diméthyl-tricyclo [3.3.0.$0^{2,8}$]oct-3ène, qui est aussi formé en phase liquide; le rendement en phase vapeur à 253,7 nm est de 0,01. Ils observent une diminution du rendement quand l'énergie photonique augmente (voir tableau I).

En résumé. — Nous rappelons dans le tableau I, déjà donné en partie par Wilzbach et Kaplan [6b] les valeurs connues des rendements des différents processus identifiés. Si on fait le bilan on obtient toujours un déficit en rendement quantique.

Spectre et section efficace d'absorption photonique.

La partie du spectre d'absorption du benzène qui correspond à la *transition* $\tilde{A}\ ^1B_{2u} \leftarrow \tilde{X}\ ^1A_{1g}$ est une région *très structurée* qui s'étend de 220 nm à 270 nm. La plupart des bandes de vibration ont été attribuées [15] et plus récemment une analyse rotationnelle en a été faite [16]. La transition purement électronique est interdite par dipole électrique. Si un quantum de vibration de symétrie e_{2g} est excité, la transition vibronique n'est plus interdite, cependant *l'absorption correspondante est faible;* les bandes d'absorption les plus intenses ont été attribuées à l'excitation de cette vibration $e_{2g}(\nu_8)$ en combinaison avec l'excitation de la vibration $a_{1g}(\nu_1)$ totalement symétrique.

La mesure du coefficient d'absorption du benzène dans cette bande discrète a été faite par plusieurs auteurs dans diverses conditions expérimentales ([8, 7, 17, 18]). Une augmentation de ce coefficient est observée en fonction de la pression ([7, 17, 18]); ceci est sûrement une conséquence du fait que la bande passante du système optique utilisé est en général supérieure à la largeur des bandes d'absorption.

Pour évaluer l'importance des effets chimiques recherchés, nous avons dû mesurer le coefficient d'absorption du benzène aux différentes pressions auxquelles nous avons travaillé. Ces mesures sont effectuées à température ambiante sur un spectrophotomètre Jouan (*). A 253,7 *nm*, avec une *bande passante de* 10 Å nous avons mesuré $\varepsilon = 7{,}5\ cm^{-1}.At^{-1}$ pour une pression de 3 *torr de benzène* (à 230 nm $\varepsilon = 1\ cm^{-1}.At^{-1}$). Cette valeur est en assez bon accord avec celle de $9\ cm^{-1}.At^{-1}$ déduite de la figure 1 de l'article de Morikawa et Cvetanovic ([18]). Ces auteurs ont utilisé pour leur détermination une lampe à mercure basse pression identique à celle que nous avons utilisée pour effectuer les irradiations à 253,7 nm. Nous n'avons observé aucune modification du spectre par l'addition de deutérium jusqu'à la pression de 200 torr.

Méthode expérimentale.

1) *Dispositif expérimental.*

Les irradiations étaient effectuées dans des cellules cylindriques d'une dizaine de centimètres de long et de 25 mm de diamètre. La fenêtre amovible était fixée par un système à vis « quickfit », l'étanchéité étant assurée par un joint viton. Ce dispositif permet de changer et de nettoyer la fenêtre de la cellule facilement. Pour obtenir des mélanges gazeux homogènes, un volume était adjoint à la cellule, séparé de celle-ci par un robinet sans graisse; le benzène et le deutérium étaient introduits l'un dans le ballon adjacent et l'autre dans la cellule, le mélange étant assuré par le passage de billes de verre d'un volume dans l'autre. Le rapport entre les quantités des deux constituants du mélange était contrôlé au spectromètre de masse. Toutes les manipulations de gaz ont été effectuées sur un banc à vide sans graisse (robinets de téflon) et sans mercure. Les mesures de pression étaient effectuées grâce à une jauge manographique différentielle à induction mutuelle (Schlumberger). L'utilisation de ce capteur par rapport au vide permet de mesurer des pressions absolues jusqu'à 50 torr.

2) *Produits utilisés.*

Le benzène employé de provenance Eastman-Kodak qualité spectrograde, était dégazé sous hélium. La teneur en eau a été mesurée par la méthode Karl Fisher au laboratoire de chimie analytique ([19]) et nous avons trouvé que le benzène prêt pour irradier contenait des quantités d'eau inférieures ou égales à 200 ppm. Le deutérium de provenance Air Liquide avait une pureté garantie $D/D + H \geqslant 99{,}4\ \%$.

(*) Laboratoire de chimie analytique.

3) *Analyse.*

Après chaque irradiation, on mesurait par rapport à un témoin non irradié, la variation du rapport des masses 79 à 78 (79 = masse de C_6H_5D et masse de $C_5{}^{13}CH_6$, 78 = masse de C_6H_6). Ce rapport est égal à 6,6 % dans le benzène pur.

Toutes ces analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre de masse Thomson THN 205 qui avait subi pour cette étude plusieurs modifications :

— augmentation du pouvoir séparateur pour l'analyse de rapports *m/e* élevés;
— augmentation de la température de la source pour diminuer les effets de mémoire.

4) *Sources d'irradiation et actinomètre.*

Deux lampes ont été utilisées pour ce travail :

— une lampe Gallois à mercure basse pression, à spirale, qui émet les raies 185 nm et 253,7 nm;
— une lampe au cadmium, Philips 25 watts, qui possède dans la région du spectre qui nous intéresse une raie intense à 228,8 nm.

L'actinométrie de la raie 185 nm de la lampe à Hg a été faite en mesurant par chromatographie en phase gazeuse la quantité d'hydrogène formé au cours de la photolyse du méthanol ([20]). L'intensité dans la cellule est de l'ordre de 10^{15} photons sec^{-1}. Les intensités d'émission des deux raies 253,7 et 228,8 nm ont été mesurées en utilisant le bromure d'hydrogène comme actinomètre ($\Phi H_2 = 1$ pour $\lambda < 265$ nm) ([21]). Nous avons trouvé qu'environ 4.10^{15} photons.s^{-1} pénètrent dans la cellule équipée d'une fenêtre de quartz lors de l'utilisation de la lampe à Cd (228,8) et d'une fenêtre de vycor lors de l'utilisation de la lampe à Hg (253,7 nm).

Résultats.

Le but de ce travail était de mettre en évidence la formation de C_6H_5D au cours de l'irradiation du benzène en présence de deutérium. C_6H_5D peut être formé soit directement ($C_6H_6^* + D_2$), soit par l'intermédiaire d'un radical C_6H_5.

1) *Irradiations à* 253,7 *nm.*

Avec la lampe à mercure basse pression comme source la cellule était équipée d'une fenêtre de vycor qui coupe les longueurs d'onde inférieures à 230 nm. Pour des irradiations effectuées dans les conditions expérimentales rassemblées dans le tableau II, aucun échange n'a été observé (fig. 1). Pour une pression de 3 torr de benzène et pour des pressions de deutérium inférieures à 150 torr, le rapport des masses 79/78 prend des valeurs comprises entre 6,6 et 10 %. Ces résultats sont obtenus pour des temps d'irradiation de 4,5 à 6 heures. Avec 3 torr de benzène dans notre cellule à température ambiante (12 cm de long), l'absorption est de

30 % à cette longueur d'onde. Ces conditions expérimentales permettent d'obtenir le meilleur rapport entre l'absorption et la dilution des produits formés dans le volume de la cellule. Le rapport m_{79}/m_{78} prend une valeur moyenne de (8 ± 1,5) % pour une pression de deutérium inférieure à 50 torr. Ceci correspond à une augmentation du rapport d'environ 1,5 % due à l'apparition de C_6H_5D dans le système avec un *rendement quantique de l'ordre de* 10^{-2}. La dispersion des points expérimentaux est supérieure à la précision de l'analyse (fig. 1); malgré

TABLEAU II

Conditions expérimentales des essais effectués à 253,7 nm.

Temps d'irradiation en h	Pression en torr		m_{79}/m_{78} en %	
	C_6H_6	D_2	Mélange irradié	Témoin non irradié
0,50	1,7	1,7	6,4	6,5
2,50	6	2	6,8	6,7
3,00	78	170	6,5	6,6
4,00	50	80	6,6	6,8

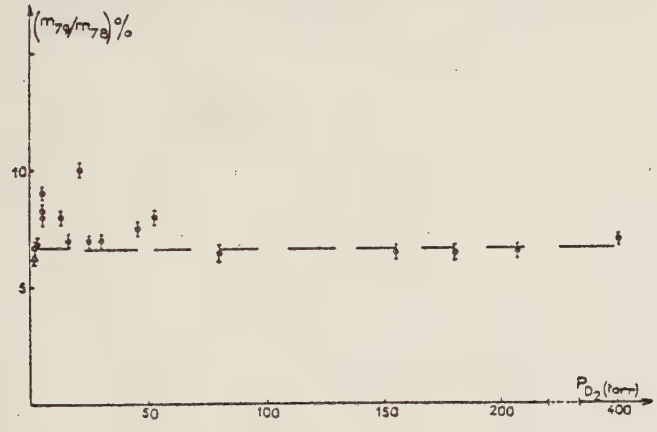


Fig. 1. — Variation du rapport m_{79}/m_{78} en fonction de la pression de deutérium pour $\lambda_{exc.} = 253{,}7$ nm. La ligne discontinue marque la valeur du rapport dans le benzène pur.

○ 3 torr de benzène
△ 1,7 — —
▽ 6 — —
● 80 — —
◐ 78 — —

de nombreux efforts, nous ne sommes pas parvenus à obtenir une meilleure reproductibilité des résultats expérimentaux.

2) *Irradiations à* 228,8 *nm.*

En équipant cette fois la cellule avec une fenêtre de quartz et en utilisant comme source la lampe à Cd, on porte le benzène dans les niveaux vibrationnels élevés de l'état $^1B_{2u}$, niveaux pour lesquels les rendements de fluorescence et en état triplet sont voisins de zéro. On n'observe aucune augmentation du rapport des masses 79/78 dans les conditions d'essais rassemblées dans le tableau III (fig. 2). L'absorption

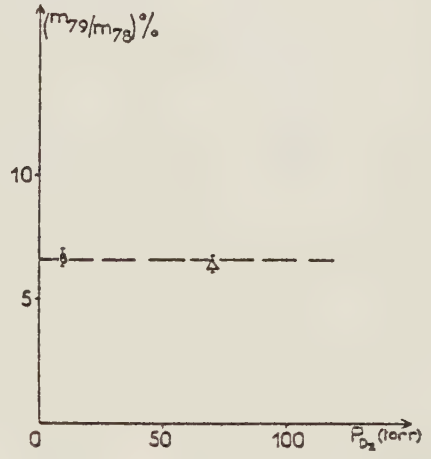


Fig. 2. — Variation du rapport m_{79}/m_{78} en fonction de la pression du deutérium pour $\lambda_{exc.} = 228{,}8$ nm. La ligne discontinue marque la valeur du rapport dans le benzène pur.

○ 3 torr de benzène
△ 40 — —

à une pression de 3 torr est environ 10 fois plus faible à cette longueur d'onde qu'à 253,7 nm, d'après nos déterminations. L'actinométrie a montré que les raies 228,8 nm et 253,7 nm ont des intensités comparables. Étant donné que nous avons irradié 70 heures, c'est-à-dire plus de dix fois plus longtemps qu'à 253,7 nm, nous pouvons affirmer que le rendement en C_6H_5D est plus petit à 228,8 nm qu'à 253,7 nm ($< 10^{-2}$).

TABLEAU III

Conditions expérimentales des essais effectués à 228,8 nm.

Temps d'irradiation en h	Pression en torr		I_{abs} %	m_{79}/m_{78} en %	
	C_6H_6	D_2		Mélange irradié	Témoin non irradié
6	3	5	5	6,6	6,6
70	3	5	5	6,7	6,5
120	40	70	50	6,4	6,5

3) *Irradiation à* 185 *nm.*

En utilisant cette fois la lampe à Hg, la cellule étant équipée d'une fenêtre de quartz, on effectue l'irradiation du benzène à 185 nm. L'absorption du benzène à 253,7 nm est négligeable devant celle à 185 nm (ε 185 nm/ε 260 nm $\simeq 10^3$) [1]; on peut donc considérer que la photolyse est seulement celle produite par l'émission de la raie 185 nm. Là encore

TABLEAU IV

Conditions expérimentales des essais effectués à 185 nm.

Temps d'irradiation en h	Pression en torr		m_{79}/m_{78} en %	
	C_6H_6	D_2	Mélange irradié	Témoin non irradié
1,00	8	12	6,6	6,5
1,50	7	7	6,7	6,6
1,75	3	10	6,4	6,5
2,00	1	1	6,5	6,6
2,50	5	5	6,7	6,6

des essais dans différentes conditions (tableau IV) n'ont donné aucune variation mesurable de la valeur du rapport m_{79}/m_{78} (fig. 3). Ceci est en accord avec un travail ancien de Noyes et Wilson ([22]) qui n'ont pas détecté d'échange en irradiant des mélanges de C_6H_6 et de D_2 avec les raies d'émission de l'aluminium ($\lambda < 200$ nm).

Nous notons la formation d'un dépôt brun sur la fenêtre. Au cours des irradiations aux autres longueurs d'onde un tel dépôt n'était pas visible, ce que nous contrôlions en mesurant de temps à autre la transmission de la fenêtre utilisée. La présence de trace d'oxygène dans la cellule d'irradiation entraîne l'apparition d'un dépôt blanchâtre sur la fenêtre à toutes les longueurs d'onde.

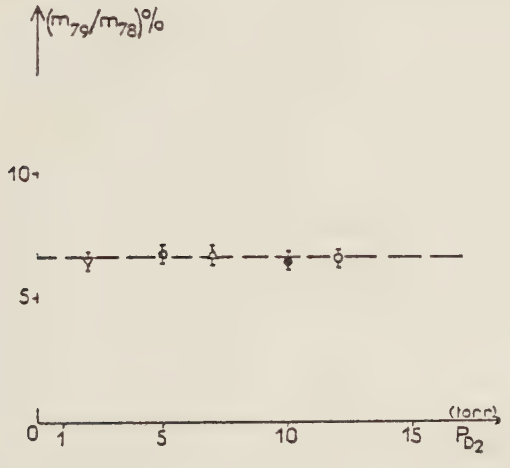


Fig. 3. — Variation du rapport m_{79}/m_{78} en fonction de la pression de deutérium pour $\lambda_{exc.} = 185$ nm. La ligne discontinue marque la valeur du rapport dans le benzène pur.

○ 8 torr de benzène
△ 7 — —
● 3 — —
▽ 1 — —
◐ 5 — —

Discussion.

Callomon, Parkin et Lopez-Delgado ([3]) ont mis en évidence la formation d'hydrogène en irradiant avec un arc à xénon sans filtre ($\lambda \leqslant 190$ nm). Lipsky ([23]) a observé la formation d'hydrogène moléculaire et d'atomes H à 185 nm avec des rendements de l'ordre de 10^{-2}. D'après nos résultats, C_6H_5D n'est certainement pas formé à partir d'un intermédiaire de la voie de désactivation cherchée puisque sa formation disparaît lorsque l'énergie d'excitation augmente. L'échange que nous observons à 253,7 nm a un rendement de l'ordre de 0,01 et disparaît pour des longueurs d'onde d'excitation plus courtes; il semble donc qu'il faille le relier au processus qui donne un produit d'addition du benzène avec les oléfines ([6b, 24]). En effet, le rendement de ce produit d'addition à 253,7 nm est aussi de l'ordre de 1 % et diminue pour des longueurs d'onde d'excitation plus courtes ([6b]). Ce serait donc avec l'espèce intermédiaire intervenant dans la photoaddition [il a été proposé un biradical ([25])] que l'échange avec D_2 pourrait se faire. Bryce-Smith et Longuet-Higgins ([25]) supposaient que cet intermédiaire pouvait être commun avec celui conduisant à l'isomérisation. D'après nos résultats et ceux de Wilzbach et Kaplan ([6b]), il semble que cette hypothèse doive être rejetée au moins en phase gazeuse car le rendement d'isomérisation augmente avec l'énergie d'excitation tandis que celui de l'addition et celui de l'échange diminue.

Conclusion.

Lorsque l'on atteint les niveaux vibrationnels élevés de l'état $^1B_{2u}$, on observe *à la fois* une diminution des transitions radiatives et intersystème et une diminution des rendements photochimiques. L'hypothèse d'une prédissociation est donc complètement exclue, en accord avec l'analyse théorique de Siebrand et coll. ([26]). Parmi les hypothèses présentées dans l'introduction, celle du passage réversible par un intermédiaire instable reste la seule à considérer.

Le présent travail permet pour les irradiations à 253,7 nm de fixer à une valeur inférieure ou égale à 10^{-8} s la durée de vie d'un tel intermédiaire en supposant qu'il réagisse avec D_2 à chaque collision. Pour que cette hypothèse explique les résultats obtenus à 228,8 nm, il faudrait soit que la durée de vie de cet intermédiaire devienne beaucoup plus brève, soit qu'un intermédiaire différent (de durée de vie plus courte que le précédent) intervienne à ce niveau. Tant du point de vue photophysique que photochimique, tout se passe donc comme si on introduisait, à partir des niveaux vibrationnels élevés de l'état $^1B_{2u}$ une conversion interne non radiative plus ou moins directe vers l'état fondamental.

Remerciements.

Les auteurs remercient Madame Jeanine Masanet et Monsieur Jean Deson pour leur collaboration à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. S. Parmenter. — *Adv. Chem. Phys.*, 1972, 22, 365.
(2) W. A. Noyes Jr. et D. A. Harter. — *J. phys. Chem.*, 1971. 75, 2741.
(3) J. H. Callomon, J. E. Parkin et R. Lopez-Delgado. — *Chem. Phys. Letters*, 1972, 13, 125.

(4) A. G. CHAMBERLAIN et E. WHITTLE. — *Trans. Faraday Soc.* 1971, 67, 2077.
(5) P. KIM, J. H. LEE, R. J. BONANO et R. B. TIMMONS. — *J. chem. Phys.*, 1973, 59, 4593.
(6*a*) K. E. WILZBACH, A. L. HARKNESS et L. KAPLAN. — *J. amer. chem. Soc.*, 1968, 90, 1116.
(6*b*) L. KAPLAN et K. E. WILZBACH. — *J. amer. chem. Soc.*, 1968, 90, 3291.
(7) H. ISHIKAWA et W. A. NOYES Jr. — *J. chem. Phys.*, 1962, 37, 583.
(8) W. A. NOYES et D. A. HARTER. — *J. chem. Phys.*, 1967, 46, 674.
(9) W. A. NOYES Jr., W. A. MULAC et D. A. HARTER. — *J. chem. Phys.*, 1966, 44, 2100.
(10) *a*) C. S. PARMENTER et M. W. SCHUYLER. — *Suppl. J. Chim. Phys.*, 1970, p. 92.
b) C. S. PARMENTER et M. W. SCHUYLER. — *J. chem. Phys.*, 1970, 52, 5366.
c) C. S. PARMENTER et M. W. SCHUYLER. — *Chem. Phys. Letters*, 1970, 6, 339.
d) G. H. ATKINSON, C. S. PARMENTER et M. W. SCHUYLER. — *J. phys. Chem.*, 1971, 75, 1572.
(11) R. B. CUNDALL et A. S. DAVIES. — *Trans. Faraday Soc.*, 1966, 62, 1151.
(12) S. Ho et W. A. NOYES. — *J. amer. chem. Soc.*, 1967, 89, 5091.
(13) J. A. POOLE. — *J. phys. Chem.*, 1965, 69, 1343.
(14) C. S. PARMENTER et A. A. WHITE. — *J. chem. Phys.*, 1969, 50, 1631.
(15) F. M. GARFOTH et C. K. INGOLD. — *J. chem. Soc.*, 1948, p. 417.
(16) J. H. CALLOMON, T. M. DUNN et I. M. MILLS. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, 1966, *A* 259, 499.
(17) G. B. KISTIAKOWSKY et C. S. PARMENTER. — *J. chem. Phys.*, 1965, 42, 2942.
(18) A. MORIKAWA et R. J. CVETANOVIC. — *J. chem. Phys.*, 1968, 49, 1214.
(19) M. BARDIN, *DES*, Paris, 1968.
(20) J. HAGEGE, S. LEACH et C. VERMEIL. — *J. Chim. phys.*, 1965, 62, 736.
(21) V. E. WARBURG. — *Sitzb. Kgl. Preuss. Akad. Wiss.*, 1916, p. 314.
(22) W. A. NOYES et J. E. WILSON. — *J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 3025.
(23) F. MELLOWS et S. LIPSKY. — *J. phys. Chem.*, 1966, 70, 4076.
(24) A. MORIKAWA, S. BROWNSTEIN et R. J. CVETANOVIC. — *J. amer. chem. Soc.*, 1970, 92, 1471.
(25) D. BRYCE-SMITH et H. C. LONGUET-HIGGINS. — *Chem. Comm.*, 1966, p. 593.
(26) V. LAWETZ, W. SIEBRAND et G. ORLANDI. — *Chem. Phys. Letters*, 1972, 16, 448.

Chapitre III

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

I. DISPOSITIF EXPERIMENTAL - DESCRIPTION GENERALE.

Le dispositif qui est décrit ici a été mis au point au laboratoire (1) pour l'observation des émissions obtenues lorsque l'on excite, avec des sources émettant dans l'ultraviolet lointain ou proche, des molécules diluées dans des matrices rigides. La figure 1 donne un schéma d'ensemble de ce dispositif. La partie centrale de l'appareillage est constituée par un cryostat [1] CRCS de "l'Air Liquide" à récupération de chaleur sensible.

Les émissions sont analysées grâce à un monochromateur Jobin-Yvon [16] de type HRP équipé d'un réseau de 1200 traits/ mm blazé à 250 nm. Sa dispersion est de 1,2 nm/mm.

Compte tenu des intensités des émissions observées, nous n'avons jamais utilisé des fentes plus fines que 100 µm. Ceci correspond à des largeurs de raie supérieures à 0,12 nm soit 13 cm^{-1} à 300 nm.

A la sortie du monochromateur, le signal lumineux peut être détecté de deux façons différentes :

- par photographie d'une partie du spectre sur film polaroïd,
- par un photomultiplicateur.

Le photomultiplicateur est un Hamamatsu R 212 UH sensible de 185 à 650 nm. Alimenté sous 600 V avec une alimentation stabilisée Oltronix, le photomultiplicateur présente un bruit de fond de $4,5 \times 10^{-12}$ A.

Le signal photoélectrique est amplifié par un picoampèremètre Lemouzy PA 15 T et enregistré par une méthode potentiométrique sur la voie galvanométrique d'un enregistreur Sefram, type Gépérac.

L'ensemble de la chaîne de détection permet de mesurer des courants à la sortie du photomultiplicateur de l'ordre de 10^{-10} A sur une échelle de 250 mm.

.../...

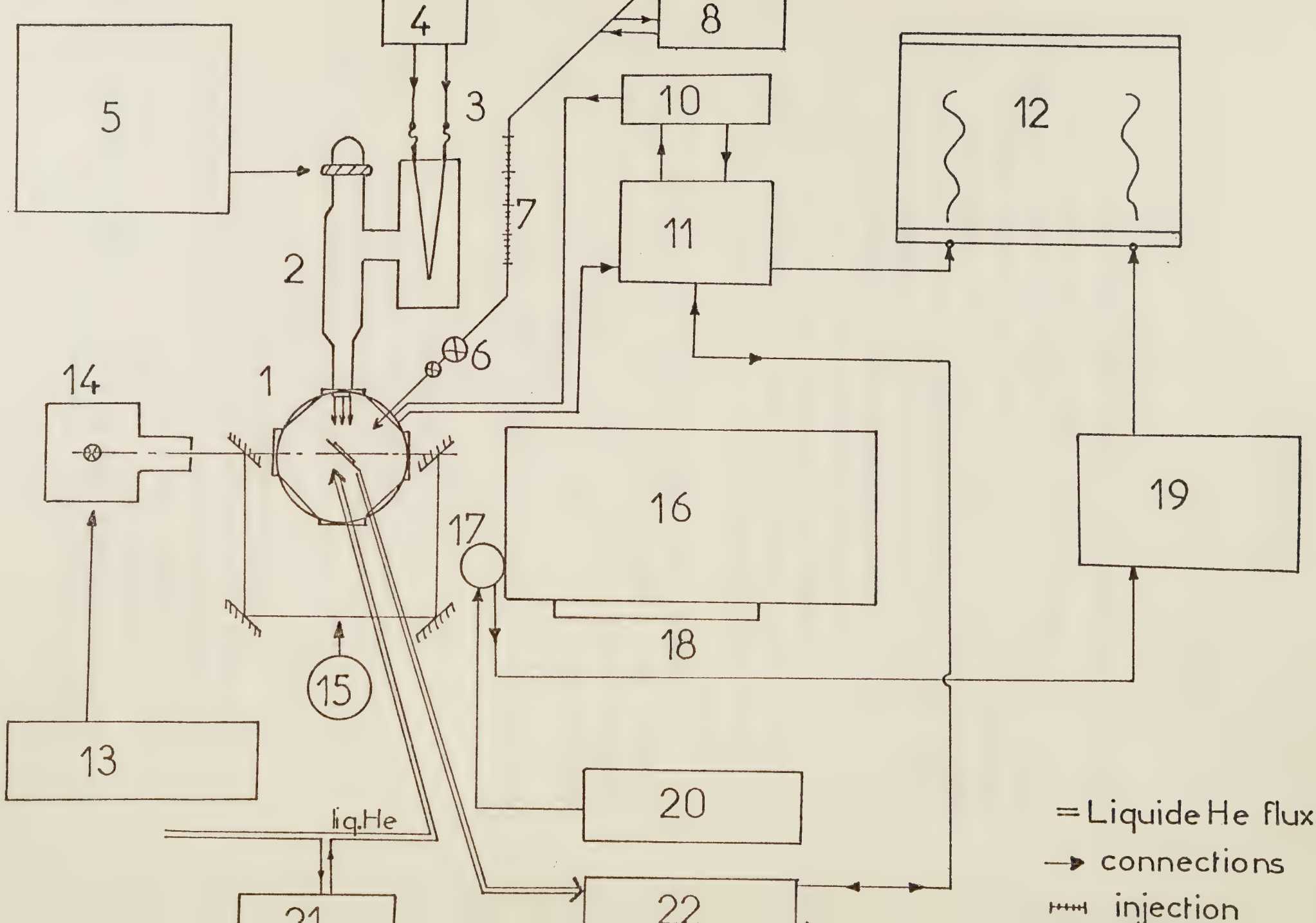

4
8
5
3
10
12
7
11
2
6
14
1
16
19
17
18
15
13
20
liq.He
22
21
= Liquide He flux
connections
injection

Figure 1. Schéma général du dispositif.

1 - cryostat
2 - lampe UV
3 - filament de titane
4 - alimentation des filaments
5 - alimentation des générateurs microonde
6 - vannes
7 - contrôle du débit
8 - contrôle de la pression
9 - vers le système de vide
10 - chauffage
11 - alimentation du thermomètre
12 - enregistreur Gépérac
13 - alimentation de l'arc au xénon
14 - arc au xénon
15 - moteur
16 - monochromateur
17 - PM
18 - plaques photo polaroïd
19 - alimentation
20 - alimentation du PM
21 - contrôle du flux d'hélium
22 - contrôle de la pression d'hélium

II. LES SOURCES [2].

Toutes les sources utilisées ont été fabriquées au laboratoire et s'adaptent directement sur le cryostat. Ce sont des lampes à décharges, sans électrode. L'émission est entretenue par un champ micro-onde produit par un générateur Raythéon de 2450 MHz et transmis par une cavité résonnanteou une antenne. Les lampes sont constituées par des enceintes de Pyrex fermées par un robinet "Rotaflo" dont la clé est en téflon. Elles sont équipées de fenêtres de fluorure de lithium ou de quartz de 25 mm de diamètre suivant la longueur d'onde utile. La fenêtre amovible est fixée par un embout en inox qui se visse sur un SQ 28 "Quickfit". L'étanchéité est assurée par un joint viton entre la section du SQ 28 et la fenêtre.

Deux types de lampes ont été construites :

- des lampes à résonance de gaz rares possédant des filaments de titane qui permettent de se débarrasser de toute impureté,
- des lampes émettant les raies de l'iode ou du mercure mais où la purification par évaporation de titane n'est pas possible.

a) Les lampes à résonance de gaz rares, A, Kr,Xe.

Ces lampes sont préparées sur un bâti à vide spécialement réservé à cet effet ce qui permet d'éviter toute contamination, par le mercure en particulier. La lampe est remplie après avoir été dégazée à 500 °C jusqu'à un vide de 10^{-6} Torr. Les filaments de titane sont dégazés par chauffage par un courant de 8 A. Le gaz rare y est introduit à une pression de l'ordre du torr, mesurée à l'aide d'un manomètre à huile. Après le remplissage, le gaz est encore purifié,pour ce faire, un filament de titane est porté au rouge par passage d'un courant de 10 A. Le titane, ainsi vaporisé, se dépose sur les parois de la lampe et y piège toutes les impuretés autres que les gaz rares. Le spectre d'émission de ces lampes est contrôlé grâce à un monochromateur sous vide Coderg MSV 102 équipé d'un système de détection analogue à celui utilisé sur le monochromateur Jobin-Yvon (paragraphe I).

Ce monochromateur est un prototype conçu suivant le principe Czerny-Turner dans lequel les miroirs ont été traités spécialement par la Société Matra-Seavom pour être utilisables jusqu'à 100 nm environ. Il est équipé de deux réseaux Jobin-Yvon de 2400 traits/mm, l'un blazé à 1216 Å et l'autre à 2000 Å. Le photomultiplicateur R 212 UH est aussi fourni par "Hamamatsu". La fenêtre est recouverte d'une couche de salicylate de sodium qui absorbe la radiation ultraviolette et réemet à une lumière de longueur d'onde de 410 nm à laquelle est sensible la photocathode

b) Les lampes à iode et à mercure.

Les enceintes de Pyrex sont dégazées sous vide jusqu'à 200 °C ou au chalumeau à main. Elles sont équipées de fenêtres de quartz. De l'iode dégazé est distillé sous 1 torr d'argon pour remplir la lampe à iode. La lampe à mercure est remplie d'un torr d'hélium et on introduit ensuite une goutte de mercure distillé. Le spectre d'émission de ces lampes dans le visible ou le proche UV est gênant pour l'observation des émissions. Dans certains cas, des filtres interférentiels ont été utilisés. Un filtre centré à 123,6 nm est utilisé pour la lampe à Kr. Il est mis à la place de la fenêtre de fluorure de lithium.

La lampe à iode est toujours utilisée avec un filtre centré à 206,2 nm juxtaposé à la fenêtre de quartz à l'extérieur de la lampe. Ces deux filtres nous ont été fournis par la Société Matra-Seavom.

La lampe à mercure était équipée d'un filtre fourni par la Société MTO, centré à 254 nm et avec une bande passante de 19 nm.

.../...

III. CONTROLE DE LA TEMPERATURE DU CRYOSTAT.

La température est enregistrée tout au long des expériences sur la voie potentiométrique de l'enregistreur Gérépac. Le contrôle de la température s'effectue par deux sondes comme le montre la figure 2. Une sonde de platine, située dans l'échangeur du cryostat, permet de suivre la descente en température de l'ambiante à environ 30 K. A l'extrémité du porte-échantillon avec une sonde de carbone, on contrôle la température entre 4 et 30 K. Ce capteur a été étalonné en mesurant sa résistance à trois températures bien définies : 4,22 K (hélium liquide), 19,8 K (hydrogène liquide), 76,6 K (azote liquide).

Le contact thermique entre la fenêtre de saphir où l'on fait le dépôt et le cuivre, constituant le porte-échantillon, est assuré par des joints d'indium. Les expériences ont été effectuées, en général, entre 5 et 6 K. Une résistance chauffante, bobinée autour de l'échangeur, permet de maintenir à volonté le cryostat à une température quelconque entre 6 K et la température d'évaporation de la matrice, à plus ou moins 0,5 K près.

IV. PRODUITS UTILISES - REALISATION DES MELANGES

a) Produits utilisés.

Pour le remplissage des lampes, les gaz rares utilisés étaient :

Ar > 99,9999 %, Matheson
Kr > 99,9995 %, l'Air Liquide
Xe > 99,9995 %, l'Air Liquide.

Pour les deux autres, un mélange d'iode R.P. Prolabo, dégazé et d'argon > 99,9995 % l'Air Liquide d'une part, et de mercure distillé et d'hélium > 99,9995 % l'Air Liquide d'autre part, ont été utilisés.

A l'exception d'un mélange SO_2 : A à 0,28 $\pm$ 0,015 % fourni par l'Air Liquide, tous les mélanges à irradier ont été préparés au laboratoire. Les produits suivants ont été utilisés pour la constitution des mélanges.

.../...

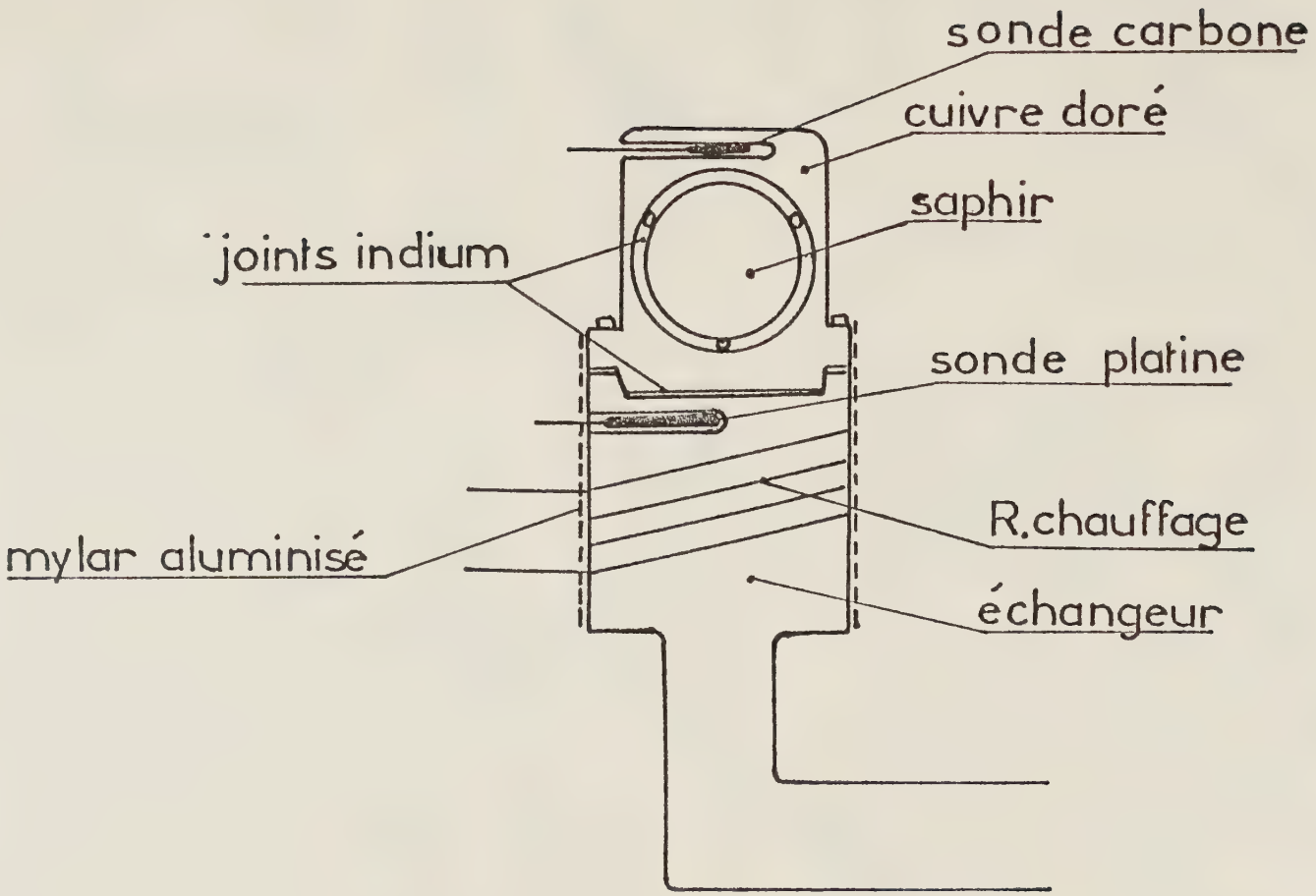


Figure 2. Schéma du porte-échantillon et position des sondes de mesure de température.

C_6H_6, Spectrograde Eastman Kodak
C_6D_6, C.E.A.
SO_2 > 99,975 %, Air Gaz
CF_4 > 99,7 %; Air Gaz
A > 99,9995 %, l'Air Liquide
Kr > 99,995 %, l'Air Liquide
Xe > 99,95 %, l'Air Liquide
N_2 > 99,998 %, l'Air Liquide

b) Réalisation des mélanges.

Les mélanges en général à 3 %. sont réalisés sur un bâti à vide sans graisse (robinet à clé de téflon) et sans mercure. La pression de gaz introduit est mesurée à l'aide d'un vacuomètre à lame d'acier"Blondelle".

Les gaz à mélanger sont introduits dans deux volumes adjacents et le mélange est assuré en faisant passer des billes de verre d'un volume dans l'autre. La mise au point de cette technique a nécessité le contrôle des mélanges à l'aide d'un spectromètre de masse Thomson THN 205.

V. CONDITIONS DE DEPOT.

Le dépôt est effectué en injectant le mélange gazeux à quelques centimètres de la fenêtre froide (figure 3). Un litre de mélange à 30 torr est déposé en 12 minutes sur une fenêtre à 6 K.

Dans ces conditions, la vitesse de dépôt est de 0,118 m.moles/minute. Ceci correspond à une épaisseur de dépôt calculée d'environ 100 .

Afin de conserver la composition du mélange gazeux dans le dépôt, un écoulement en régime visqueux est maintenu le plus près possible du cryostat(jusqu'à la vanne à aiguille qui règle le débit).

Les recuits ont été évités car s'ils améliorent la régularité de la structure cristalline, ils favorisent la formation d'agrégats irréversiblement. C'est donc un dépôt polycristallin qui est irradié.

.../...

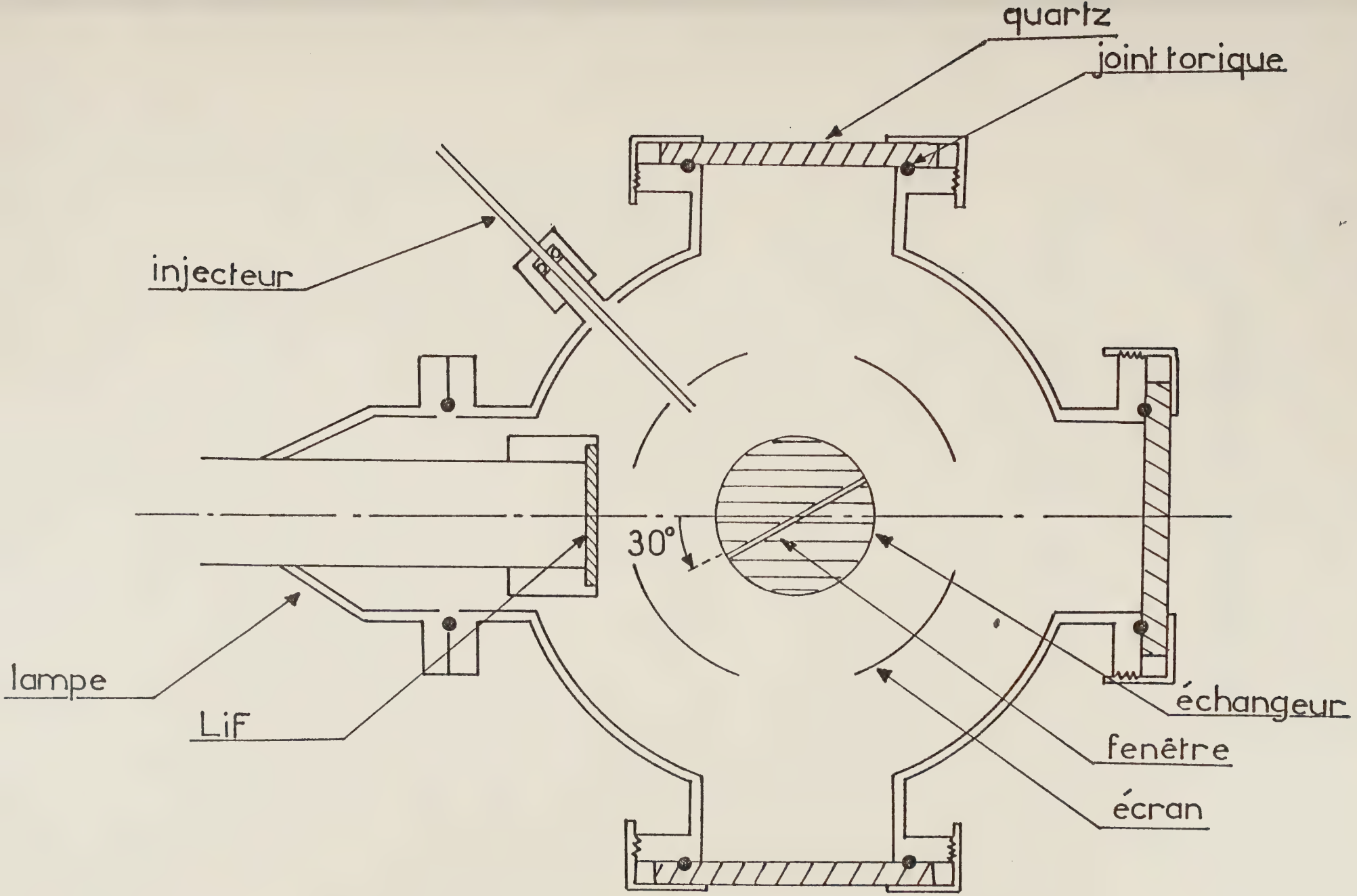


Figure 3. Tête du cryostat.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

(1) J. FOURNIER, J. DESON, C. VERMEIL, J. Phys. E : Scient. Inst. 9, 879 (1976)

Chapitre IV

VUV Excitation of Benzene

C_6H_6 and C_6D_6 Fluorescence and Phosphorescence in Argon and Nitrogen Matrices

LUCETTE HELLNER AND CATHERINE VERMEIL

Equipe de recherche du C.N.R.S., ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75 231 Paris CEDEX 05

Benzene isolated in argon or nitrogen matrix at about 5 K has been irradiated with photons of 6 eV (206.2 nm), 8.4 eV (147 nm), and 10 eV (123.6 nm) energy. In every case phosphorescence $\bar{a}^3B_{1u} \rightarrow \tilde{X}^1A_{1g}$ and fluorescence $\bar{A}^1B_{2u} \rightarrow \tilde{X}^1A_{1g}$ have been observed from the vibrationally relaxed states. The phosphorescence emission is still observed after the extinction of the excitation during the warming up as a thermoluminescence. The phosphorescence versus fluorescence ratio increases when passing from a nitrogen matrix to an argon matrix and as the photon energy increases. The main conclusion is that, in the condensed phase, the electronic relaxation processes leading to the emitting states are not as fast as usually assumed.

I. INTRODUCTION

The matrix isolation method has been widely used in absorption and emission spectroscopy of atoms and molecules (*1*). It is generally assumed that X-ray excitation will yield the same light emission as may be obtained by near-uv excitation (*1*). The processes leading to the population of the lowest excited singlet and (or) triplet states are, however, clearly very different in both cases. In addition, it is known from vuv absorption spectroscopy that the matrix perturbation upon excited electronic states is much more important for Rydberg states than for valence states. We have attempted in our laboratory to reinvestigate the subject by using different sets of light sources in order to obtain information about the different relaxation processes, sampling the range below and above the first ionization potential (in vapor phase) of molecular species.

Our first attempt in that direction has concerned SO_2 in different matrices (*2*). The only emission which we were able to detect was its phosphorescence from the vibrationally relaxed first triplet state, with no effect of the excitation energy between 4 and 10 eV. We report here on vuv excitation of C_6H_6 and C_6D_6 in argon and nitrogen matrices at 5 K. The well-known fluorescence and phosphorescence emissions of the first relaxed excited singlet and triplet states of benzene are again the sole emissions to be observed, in sharp contrast with gas-phase experiments which never lead to phosphorescence. It was indeed already known that matrix perturbations favor relaxation in the triplet manifold in most cases.

The salient features of our results may be summarized as follows.

Vibrational analysis of the emissions has been performed, giving values of the active normal modes of the ground states of C_6H_6 and C_6D_6. Within experimental error those values are not much different from the normal mode frequencies of isolated molecules.

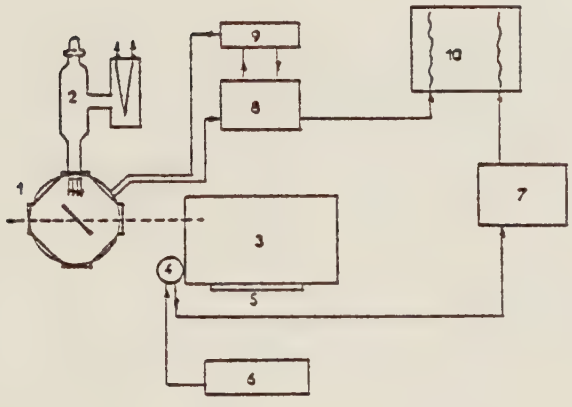


FIG. 1. Block diagram of equipment: *1*, cryostat; *2*, vuv microwave light source; *3*, monochromator; *4*, photomultiplier (PM); *5*, photographic film; *6*, PM power supply; *7*, current amplifier; *8*, thermometer power supply; *9*, cryostat heating; *10*, chart recorder.

Bands 0, 0 are observed as a result of interaction with the crystal field of the doped matrix.

The relative intensities of the phosphorescence versus fluorescence emissions are higher in argon than in nitrogen matrices. The phosphorescence versus fluorescence relative yield increases with increasing the excitation energy, in contrast with the results obtained with SO_2.

Thermoluminescence occurs during the warming up of the matrix, giving rise only to phosphorescence emission.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The experimental arrangement has been described previously (*2*, *3*, *4*) and only a schematic diagram of the apparatus is given here (Fig. 1). Mixtures of 0.3% benzene (spectrograde Eastman-Kodak) in nitrogen (99.998% purity) or argon (99.995% purity), both supplied by L'Air Liquide, were prepared prior to injection on the cooled sapphire window of the cryostat. The average injection speed was 100 μm mole$\cdot$min^{-1}, leading to a calculated thickness of the deposit of about 100 μm. From infrared spectroscopy (*5*), it is inferred that the formation of molecular aggregates or dimers is minimized under such conditions.

In some cases annealing of the solid to 25 K was performed with no effect on the spectra in nitrogen matrix; argon-matrix annealing produced a broadening of the bands and a decrease of the overall intensity of the luminescence. As a consequence the solid mixture was in general irradiated as such after direct condensation of the gas at 5–10 K.

Light scattering from the resonance lamps gave rise to false emission lines in the near-uv and visible range. Interference filters manufactured by the Seavom-Matra Company were used for irradiations by krypton and iodine lamps and were centered at 123.6 and 206.2 nm, respectively. No filter was used for irradiation by the xenon lamp (147 nm), whose intensity is higher by a factor of $\simeq$10 than that of the krypton lamp; the xenon and iodine lamps have nearly the same intensities.

Table I - Some fundamental frequencies of ground state C_6H_6 and C_6D_6

Vibration mode	Symmetry in D_{6h}	ν cm^{-1}	Other determinations	
		C_6H_6 (C_6D_6)	Ref. 35	Ref. 36
8	e_{2g}	1585 (1555)	1589.1	1586 (1558)
9	e_{2g}	1180 (870)	1180.0	1178 (869)
1	a_{1g}	990 (950)		993.1(953)
6	e_{2g}	610 (575)		608.6(580)
4	b_{2g}	700 (600)	698.8	707 (598)
16	e_{2u}	400 (345)		398.6(347)

The given resolution for our monochromator is 3 cm^{-1} at 300 nm, but due to the low emission intensities slitwidths of 100 μm were used, which corresponds to a resolution of 15 cm^{-1} at 300 nm.

III. SPECTROSCOPIC DATA

A. Some Features of the First Excited Singlet ($\tilde{A}\,^1B_{2u}$) and Triplet ($\tilde{a}\,^3B_{1u}$) States of Gaseous or Solid Benzene

Both transitions $\tilde{A}$–$\tilde{X}$ and $\tilde{a}$–$\tilde{X}$ are symmetry forbidden; they may become allowed by vibronic interaction with normal modes having the e_{2g}, b_{1g} and the e_{2g}, b_{2g} symmetries, respectively.

Well-resolved spectra of the $\tilde{A}$–$\tilde{X}$ transition are described for absorption and emission, in the gas phase (*6*, *7*), in the solid at 77 K (*8–12*), and in C_6D_6–C_6H_6 mixtures at $\frac{1}{4}$ K (*13*). A vibrational analysis of the absorption spectrum of C_6H_6 in nitrogen or rare gas matrices at liquid helium temperature has been published (*14–18*), while the emission spectra in matrices of argon, hydrogen, and methane have been reported (*19*, *20*) but

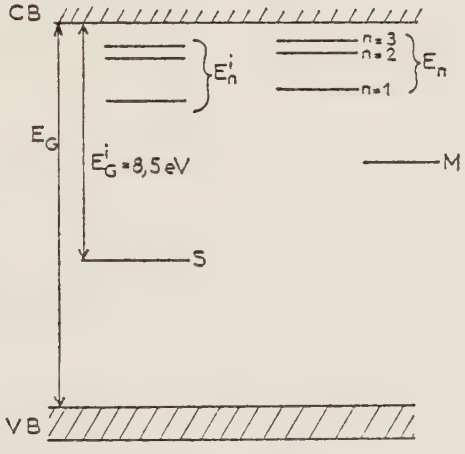


FIG. 2. Scheme of energy levels of C_6H_6: A system. VB, valence band; CB, conduction band; E_n, exciton states of the host matrix; E_n^i, exciton states of the impurity; M, trapped exciton states of the host matrix; S, impurity state of the guest molecule.

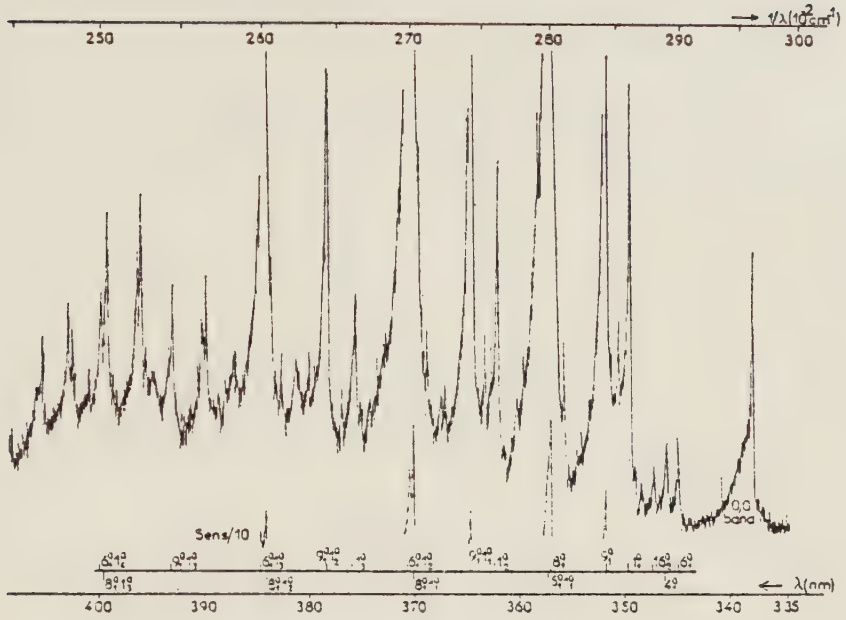


FIG. 3. Phosphorescence spectrum of C_6H_6 in N_2 (λ_{exc} = 206.2 nm, T = 5.5 K, slits: 100 μm).

not analyzed. The ν_6 (e_{2g}) and ν_1 (a_{1g}) normal modes [in Wilson's numbering (*21*)] are the most active ones.

The spin and symmetry forbidden $\tilde{a}$–$\tilde{X}$ transition is not observed in pure gaseous benzene, while it has been observed in condensed phase (*8–11*, *13–15*, *19*, *20*, *22*, *23*). The $\tilde{a} \rightarrow \tilde{X}$ emission has been vibrationally analyzed and the ν_8 (e_{2g}) and ν_9 (e_{2g}) were shown

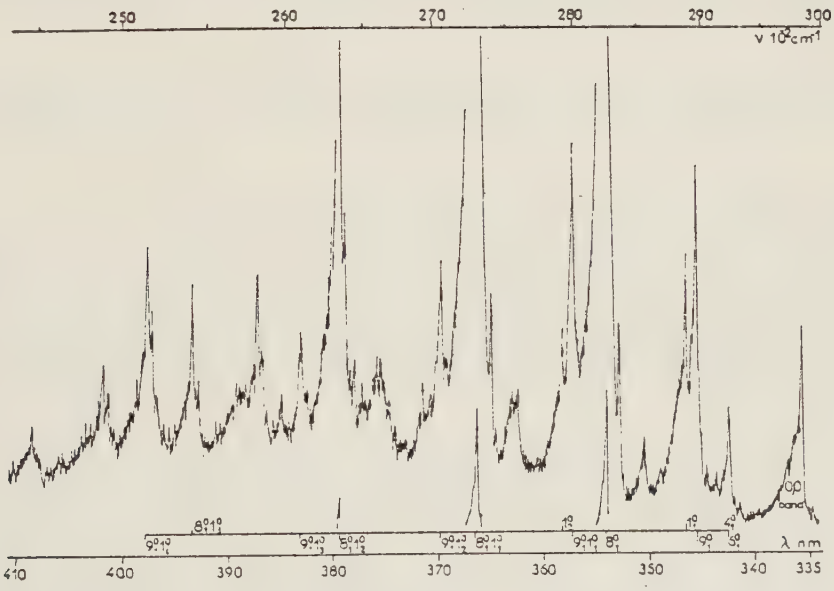


FIG. 4. Phosphorescence spectrum of C_6D_6 in N_2 (λ_{exc} = 206.2 nm, T = 5.5 K, slits: 100 μm).

BENZENE EMISSION IN MATRIX INDUCED BY VUV

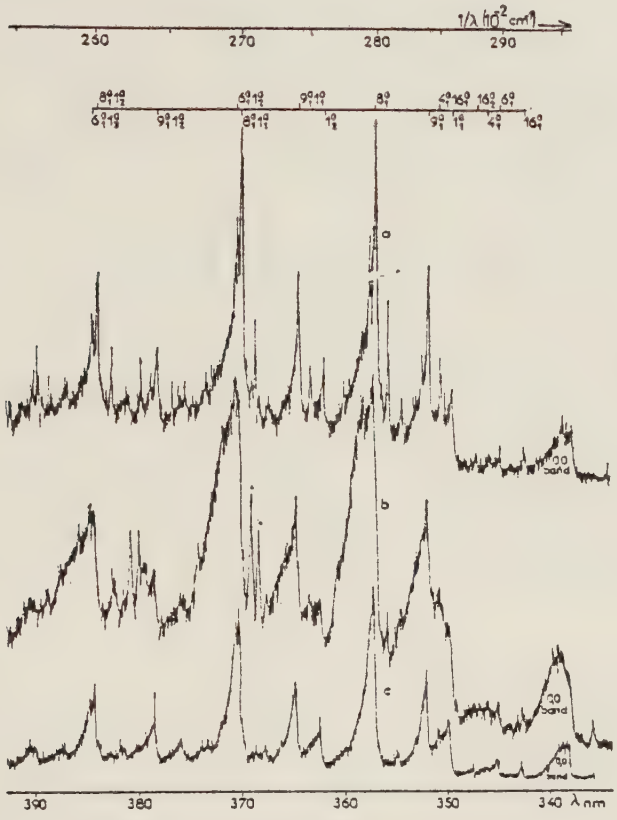


FIG. 5. Phosphorescence spectrum of C_6H_6 in Ar. (a) λ_{exc} = 206.2 nm (T = 6 K, slits: 100 μm). (b) λ_{exc} = 147 nm (T = 7 K, slits: 200 μm); ×, lines of the excitation lamp. (c) λ_{exc} = 123.6 nm (T = 5.5 K, slits: 100 μm).

to be the most active modes. Table I summarizes the vibrational frequencies of the normal modes active in both emissions, as obtained in various conditions but always by excitation in the near-uv.

B. Insight into Light Absorption Spectra of Low-Temperature Matrix-Dispersed Benzene

Absorption spectroscopy of benzene in rigid matrices has been the subject of a great number of investigations (*14*, *16–18*, *24–29*). The first absorption bands, attributed to π–π^* transitions, undergo minor perturbations as compared to the gas-phase absorption. Within experimental error the vibrational frequencies are the same. Red shifts are observed varying from 0 to 2000 cm^{-1}, depending on the nature of the matrix and of the involved transition.

The transitions which are assigned in gas-phase spectroscopy to Rydberg transition (*30*) are much more perturbed in solid phase. Most of the spectra have been recorded well below the first ionization potential of C_6H_6 in vapor phase (IP = 9.25 eV, i.e., 134.2 nm), with $\lambda_{exc} > 155$ nm.

However, absorption in Ne, Ar, Kr, Xe, and N_2 has been recently obtained beyond the IP (*28*). After the third valence transitions, the structures of the spectra are at-

tributed to transitions to Wannier-type impurity states E_n^i, with levels located in the band gap of the crystal (Fig. 2). These excitonic states are described by a hydrogenic sequence $E_n^i = E_G^i - G/n^2$ converging to the bottom of the crystal conduction band. E_G^i, the impurity energy gap, characteristic of the impurity in a given matrix, would be 8.51 eV for C_6H_6 in an argon matrix, according to (*28*). These authors were not able to determine the value of E_G^i for C_6H_6 in nitrogen matrix because the absorption of the matrix limits the study to $\lambda > 155$ nm.

Finally, photoelectric conductivity in C_6H_6-doped rare-gas solid matrices has been measured as a function of the photon energy (*31*). For benzene in solid argon a threshold for photoelectric emission was found at 8.0 ± 0.05 eV.

It follows that photoabsorption at 206.2 nm (6 eV), 147 nm (8.4 eV), and 123.6 nm (10 eV) leads to different types of transitions of C_6H_6 embedded in an argon matrix. A $\pi-\pi^*$ ($^1B_{1u}-^1A_{1g}$) transition is excited at the iodine lamp wavelength (6 eV), while with the xenon and krypton resonance lamps the excited states involved are no longer molecular states of the free molecule. Either Wannier-type states are reached which are excitonic levels typical of the doped crystal (E_n^i), or free electrons are produced in the conduction band as soon as the photon energy is equal to or greater than 8.5 eV, or even 8.0 eV if one takes into account the experimental photoemission threshold (*31*).

IV. EXPERIMENTAL RESULTS

By excitation with the three different lamps, only emissions from the lowest singlet $\tilde{A}\ ^1B_{2u}$ and triplet ($\tilde{a}\ ^3B_{1u}$) states are observed. We have verified that the emission intensity is linear with the excitation intensity. We were unable to detect the $S_2 \rightarrow S_0$ emission, which has been reported to occur with a very low quantum yield, in oxygenated neat liquid benzene (*32*).

For comparison, photoexcitation of pure gaseous benzene (10^{-1}–1 Torr of pressure) has been studied at the same wavelengths: no emission was ever detected; neither was

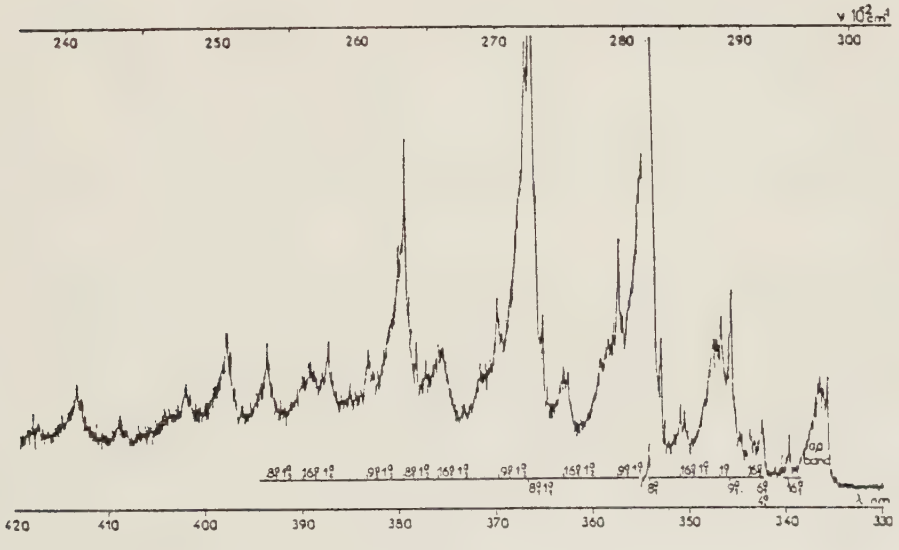


FIG. 6. Phosphorescence spectrum of C_6D_6 in Ar excited by $\lambda_{exc} = 206.2$ nm ($T = 7$ K, slits: 100 μm).

it found by argon sensitization of C_6H_6–argon mixtures. [These experiments were performed with an apparatus with which we were able to detect excited photofragments formed during photolysis of NH_3 (*33*) and SO_2 (*34*) with quantum yields as low as about 10^{-3}.]

1. Phosphorescence. Figures 3 and 4 display the phosphorescence spectra obtained for C_6H_6 and C_6D_6 in nitrogen matrices. Exactly the same spectra are obtained whatever the excitation energy. This is no longer the case for the argon matrix, and the various spectra so obtained are presented in Figs. 5 and 6. Spectral analyses are reported in Table II for C_6H_6 and Table III for C_6D_6.

2. Fluorescence. The fluorescence is energy independent in nitrogen matrix (Figs. 7 and 8), while in argon it depends upon the photon energy (Figs. 9 and 10). Spectral analyses are reported in Table IV for C_6H_6 and in Table V for C_6D_6.

3. Phosphorescence versus fluorescence ratio. Intensities of light emissions vary, depending on the experimental conditions, but they are not amenable to absolute quantum yield data. It is possible, however, to evaluate accurately the phosphorescence versus fluorescence intensity ratio for each experiment. This has been done by taking the heights of the ~365 and ~275 nm lines for the intensities of the phosphorescence and fluorescence, respectively. Those lines correspond to the $9_1^0\,1_1^0$ (phosph.) and $6_1^0\,1_1^0$ (fluor.) levels. No correction has been made for any variation of the sensitivity of the detection device within this energy range. The ratios obtained in the different experimental conditions are presented in Table VI, normalized by taking phosphorescence/fluorescence equal to 1 for C_6H_6 excited by 6 eV photons in nitrogen matrix. Phosphorescence/fluorescence is observed to increase from a nitrogen matrix to an argon matrix (heavy atom effect) and also as the excitation energy is increased.

Results obtained in xenon and krypton matrices will be reported in a following paper.

4. Thermoluminescence. Besides spontaneous emissions detected during irradiation, light emission is observed after turning off the exciting lamp, during the warming up of the deposit. This thermoluminescence still occurs if the temperature is kept constant for at least half an hour before heating. A very small increase of temperature (from 5 to 10 K) is sufficient to get the thermoluminescence, which, for example, peaks at 18 K for a C_6H_6:argon matrix irradiated at $T = 5$ K at $h\nu = 10$ eV (Fig. 11). The thermoluminescence intensities are always 10 to 20 times more intense in argon than in nitrogen; they increase with excitation energy and are observed already at 6 eV in argon matrix. In cases of high-intensity thermoluminescences, the spontaneous emissions smoothly decrease with the time of irradiation.

Recording of the thermoluminescence as a function of temperature has been made either through the monochromator in the zero order or directly through the photomultiplier. To identify the thermoluminescence as the phosphorescence emission, two methods were used. First, by fixing the monochromator at a peak of the phosphorescence emission (371 nm) and following the variation of its intensity with the temperature. The variation was identical with that obtained when the overall emission was recorded. Second, several rapid wavelength scatterings (1000 Å/min) were made during the warming up of the deposit; while the spectra so obtained were distorted by the variation of intensity with temperature, it was nevertheless still possible to identify several bands as belonging to the C_6H_6 phosphorescence spectra, with nothing else coming as an additive emission into that spectral range.

TABLE II - Phosphorescence spectra analysis of C_6H_6 in nitrogen and in argon matrices.

ASSIGNMENTS	C_6H_6 : N_2, T = 5.2K		C_6H_6 : A T = 5 K					
			λ_{exc} = 206.2 nm		λ_{exc} = 147 nm		λ_{exc} = 123.6 nm	
	ν cm^{-1}($I_{Rel.}$)	$\Delta\nu$	ν cm^{-1}($I_{Rel.}$)	$\Delta\nu$	ν cm^{-1}($I_{Rel.}$)	$\Delta\nu$	ν cm^{-1}($I_{Rel.}$)	$\Delta\nu$
ν_{oo}	29 595±20 (14)		29 590±20 (13)		29 560±35 (20)		29 595±20 (18)	
			29 540 (14)	50			29 550 (17)	45
			29 510 (16)	80			29 525 (17)	70
16_1^0			29 180 (8)	410	29 165(9.5)	395	29 170 (7)	425
6_1^0	28 985 (5)	610	28 985 (7)	605	28 970 (11)	590	28 970 (11)	625
			28 935 (5)	655				
4_1^0	28 895 (4.5)	700	28 885 (5)	705	28 875 (11)	685		
					28 810 (11)	750		
16_2^0	28 795 (3)	800	28 780 (6)	810	28 750 (11)	810	28 775 (6)	820
	28 695(2.3)	900						
17_1^0 or satellite of 1_1^0	28 655(3.3)	940						
							28 570 (32)	1025
1_1^0	28 605 (25)	990	28 590 (25)	1000	28 565 (33)	995		
$6_1^0 16_1^0$	28 580 (12)	1015						
					28 520 (38)	1040		
$4_1^0 16_1^0$	28 520 (11)	1075	28 500(31.5)	1090	28 490 (43)	1070	28 490 (28)	1105
9_1^0	28 415(52.5)	1180	28 410 (57)	1180	28 395 (67)	1165	28 400 (56)	1195
	28 395(22.5)	1200						
			28 350 (35)	1240				
	28 235(5.5)	1360						
	28 200 (4)	1395						
$16_1^0 1_1^0$			28 185 (22)	1405			28 175 (13)	1420
	28 105 (9)	1490	28 080 (43)	1510	28 090 (33)	1470		
8_1^0	28 010(100)	1585	27 995(100)	1595	27 965(100)	1595	27 980(100)	1615
$6_1^0 1_1^1$	27 970(72.5	1625	27 970 (72)	1620	27 885 (96)	1675	27 970 (96)	1625
			27 950 (64)	1640				
$4_1^0 1_1^0$	27 900(22.5)	1695						
$16_2^0 1_1^0$	27 810 (10)	1785						
	27 755(7.3)	1840						
	27 710 (5)	1885						
1_2^0	27 615 (21)	1980	27 590 (34)	2000	27 580 (40)	1980	27 585 (27)	2010
$6_1^0 16_1^0 1_1^0$	27 555 (10)	2040						
$4_1^0 16_1^0 1_1^0$	27 525(10.5)	2070	27 500 (31)	2090	27 500 (42)	2060		
$9_1^0 1_1^0$	27 420 (41)	2175	27 405 (56)	2185	27 410 (67)	2150	27 405 (50)	2190
	27 395 (22)	2200						
							27 300 (18)	2295
9_2^0	27 235 (8)	2360						
	27 205(7.5)	2395						
$16_1^0 1_2^0$			27 190 (21)	2400	27 195 (43)	2365	27 180 (17)	2415
			27 130 (23)	2460			27 120 (15)	2475
	27 115 (10)	2480	27 095 (43)	2495				
$8_1^0 1_1^0$	27 025 (95)	2570	27 005 (98)	2585	26 975(100)	2585	27 000 (87)	2595

V. SPECTRAL ANALYSIS

A. Phosphorescence

1. Active vibrational modes. The phosphorescence spectra obtained in this work present almost the same main bands as those obtained by near-uv irradiation of the mixed C_6H_6–C_6D_6 crystal at 4 K (*13*) and in solid solutions (cyclohexane, alcohols) at 77 K (*8–11*). The observed normal modes are given in Table I in order of decreasing activity. The most active belong to e_{2g} or b_{2g} symmetry groups, as required to induce the symmetry-forbidden $^3B_{1u}$–$^1A_{1g}$ transition. On these modes are built several progressions

BENZENE EMISSION IN MATRIX INDUCED BY VUV

TABLE II - (Contd)

ASSIGNMENTS	C_6H_6 : N_2, T = 5.2K		C_6H_6 : A T = 5 K					
			λ_{exc} = 206.2 nm		λ_{exc} = 147 nm		λ_{exc} = 123.6 nm	
	ν cm^{-1}($I_{Rel.}$)	$\Delta\nu$	ν cm^{-1}($I_{Rel.}$)	$\Delta\nu$	ν cm^{-1}($I_{Rel.}$)	$\Delta\nu$	ν cm^{-1}($I_{Rel.}$)	$\Delta\nu$
$6^0_1 1^0_2$	27 000±20(70)	2595						
			26 970±20(73)	2620			26 960±20(80)	2635
			26 950 (62)	2640			26 775 (20)	2820
			26 740 (29)	2850			26 740 (18)	2855
1^0_3	26 630(12.5	2965	26 600 (27)	2990	26 590 (43)	2970	26 590 (21)	3005
			26 520 (26)	3070				
$9^0_1 1^0_2 (+8^0_2)$	26 425(28.5	3170	26 420 (36)	3170	26 415 (48)	3145	26 420(24.5)	3175
	26 315(10.5	3280	26 300 (30)	3290				
	26 225 (10)	3370						
$16^0_1 1^0_3$							26 180 (17)	3415
	26 135 (9)	3460	26 110 (33)	3480				
$8^0_1 1^0_2$	26 035 (44)	3560	26 015 (52)	3575	25 975 (67)	3585		
							26 015 (47)	3580
$6^0_1 1^0_3$	26 010 (31)	3585			25 915 (61)	3645		
			25 980 (42)	3610			25 980(47.5)	3615
	25 840 (10)	3755						
	25 815 (10)	3780					25 805 (18)	3790
$9^0_3 8^0_1$	25 650(14.5)	3945						
1^0_4	25 620(11.5)	3975					25 595 (18)	4000
$9^0_1 1^0_3$	25 445 (14)	4150					25 425 (16)	4170
	25 315 (9)	4280						
	25 285 (10)	4310						
$8^0_2 9^0_1$	25 250 (19)	4345						
							25 235 (23)	4360
	25 225 (15)	4370						
$16^0_1 1^0_4$							25 200 (23)	4395
$8^0_1 1^0_3$	25 050 (18)	4545					25 025 (18)	4570
$6^0_1 1^0_4$	25 005 (13)	4590						
	24 940 (8)	4655						
8^0_3	24 845 (10)	4750						
	24 815(12.5)	4780					24 810 (13)	4785
	24 675 (11)	4920						
1^0_5	24 645 (8)	4950					24 610 (11)	4985

of ν_1. The spectral assignments are identical in N_2 and Ar matrices; in the last case, there is an additional progression, $16_1^0\ 1_n^0$ ($1 \leq n < 4$).

The broadness of the bands and the appearance or intensity of satellite bands are, however, more sensitive to experimental conditions, and especially to the excitation energy, in argon than in nitrogen. For example, high-energy side bands appear on the most intense members of the $8_1^0\ 1_n^0$ progression at each energy excitation in nitrogen but they are no longer visible for excitation at 123.6 nm in argon. These bands are separated from their parent bands by $\simeq$100 cm^{-1}, suggesting that they are due to unequivalent trapping sites. Broadening of the low-energy side of the main bands occurs in argon at all wavelengths but most noticeably at 147 nm. On account of this broadening, the disappearance of the $8_1^0\ 1_n^0$ satellite bands and the relative variation of intensity of some others (for example, the 1_n^0 progression as compared to the $4_1^0\ 16_1^0\ 1_n^0$) are difficult to assess.

TABLE III - Phosphorescence spectra analysis of C_6D_6 in nitrogen and argon matrices (λ exc = 206.2nm)

ASSIGNMENTS	C_6D_6 : N_2 T = 7K		C_6D_6 : A T = 6.5K	
	ν cm^{-1} ($I_{Rel.}$)	$\Delta\nu$	ν cm^{-1} ($I_{Rel.}$)	$\Delta\nu$
ν_{oo}	29 795±20 (11)		29 780±20 (14)	
			29 735 (23)	45
			29 710 (14.5)	70
16^o_1			29 430 (7)	350
$6^o_1,4^o_1$	29 195 (6)	600	29 170 (9)	610
16^o_2	29 105 (2.5)	690	29 080 (7)	700
17^o_1	29 020 (3)	775	29 000 (7)	780
			28 985 (7)	795
9^o_1	28 925 (20)	870	28 910 (26)	870
1^o_1	28 850 (14.5)	945	28 825 (22)	955
			28 775 (19.5)	1005
x	28 530 (5)	1265	28 520 (9)	1260
y	28 515 (4)	1280		
$16^o_1\ 1^o_1$			28 490 (11)	1290
			28 360 (8.5)	1420
	28 345 (11)	1450	28 320 (19)	1460
8^o_1	28 240 (100)	1555	28 225 (100)	1555
$4^o_1\ 1^o_1,6^o_1\ 1^o_1$	28 215 (49)	1580	28 175 (63)	1605
$9^o_1\ 1^o_1$	27 980 (21)	1815	27 970 (32)	1810
1^o_2	27 900 (1*)	1895	27 785 (15.5)	1995
$x\ 1^o_1$	27 585 (7)	2210		
$y\ 1^o_1$	27 550 (7)	2245		
$16^o_1\ 1^o_2$			27 535 (16)	2245
	27 425 (5)	2370	27 410 (13)	2370
	27 395 (13)	2400	27 375 (24)	2405
$8^o_1\ 1^o_1$	27 295 (90)	2500	27 270 unmeasurable)	2510

./...

TABLE III (Contd)

ASSIGNMENTS	C_6D_6 : N_2 T = 7K		C_6D_6 : A T = 6.5 K	
	ν cm^{-1} ($I_{Rel.}$)	$\Delta\nu$	ν cm^{-1} ($I_{Rel.}$)	$\Delta\nu$
$4^o_1\ 1^o_2,6^o_1 1^o_2$	27 255 (46)	2540	27 235 (56)	2545
$9^o_1\ 1^o_2$	27 040 (15)	2755	27 100 (24)	2680
1^o_3	26 955 (7)	2840		
	26 910 (8)	2885		
	26 715 (5)	3080		
8^o_2	26 690 (7)	3105		
$x\ 1^o_2$	26 630 (9)	3165	26 625 (18)	3155
$y\ 1^o_2$	26 595 (9)	3200		
$16^o_1\ 1^o_3$			26 590 (19)	3190
21^o_2 (or $9^o_2 8^o_1$)	26 505 (7)	3290		
	26 450 (9)	3345		
			26 425 (18.5)	3355
	26 385 (17)	3410	26 370 (24.5)	3410
$8^o_1\ 1^o_2$	26 345 (41)	3450	26 335 (46)	3445
	26 325 (21)	3470		
			26 295 (32)	3485
	26 145 (7)	3650		
$9^o_1\ 1^o_3$	26 095 (10)	3700	26 080 (18)	3700
	25 975 (7)	3820		
			25 960 (14)	3820
	25 880 (7)	3915		
	25 840 (9)	3955		
$9^o_2\ 8^o_2$	25 815 (14)	3980	25 805 (19)	3975
			25 680 (16)	4100
$16^o_1\ 1^o_4$			25 640 (15)	4140
$8^o_1\ 1^o_3$	25 405 (12)	4390	25 400 (19)	4380
	25 165 (12)	4630	25 175 (13.5)	4605

./...

BENZENE EMISSION IN MATRIX INDUCED BY VUV

TABLE III (Contd)

ASSIGNMENTS	C_6D_6 : N_2 T = 7K		C_6D_6 : A T = 6.5K	
	ν cm^{-1}(I$_{Rel.}$)	$\Delta\nu$	ν cm^{-1}(I$_{Rel.}$)	$\Delta\nu$
$9_1^0\ 1_4^0$	25 140 (15)	4655	25 150 (18)	4630
			25 120(20.5)	4660
	24 905 (7)	4890		
	24 875 (9)	4920	24 870 (14)	4910
			24 470 (9.5)	5310
			24 215 (12.5)	5565
			24 185 (14)	5595

TABLE IV - Fluorescence spectra analysis of C_6H_6 in nitrogen and argon matrices

ASSIGNMENTS	C_6H_6 : N_2		C_6H_6 : A	
			λ exc.= 206.2nm	λ exc.= 123.6 nm
	ν cm^{-1}(I$_{Rel.}$)	$\Delta\nu$	ν cm^{-1}(I$_{Rel.}$)	ν cm^{-1}(I$_{Rel.}$)
ν_{00} } 55cm^{-1}	37 965±30(3)			
ν_M	37 910 (4.5)	55		
Satel.(6_1^0)	37 450 (9)	515		
6_1^0	37 355 (91)	610	37 400±30(72)	37 370±90 (71)
				37 313 (71)
$\nu_M - 1_1^0$	36 970 (7)	995		
	36 890 (11)	1075		
9_1^0	36 780 (7)	1185	36 800 (54)	36 900 (14)
	36 725 (4.5)	1240		
	36 550 (4)	1415		
$6_1^0\ 1_1^0$	36 360(100)	1605	36 400 (100)	36 365 (100)
				36 270 (100)
$\nu_M - 1_2^0$	36 020 (12)	1945		
	35 960 (14)	2005		
	35 890 (14)	2075		
$9_1^0\ 1_1^0$	35 790 (8)	2175	35 830 (72)	35 930 (21)
	35 675 (6)	2290		
$6_1^0\ 1_2^0$	35 360 (49)	2605	35 400 (88)	35 385 (64)
				35 360 (21)
$\nu_M - 1_3^0$	35 040(12.5)	2925		
	34 950 (12)	3015		35 015
	34 900 (15)	3065		
$9_1^0\ 1_2^0$	34 830 (8)	3145	34 830 (65)	34 940 (19)
	34 675 (8)	3290		34 720
$6_1^0\ 1_3^0$	34 375 (25)	3590	34 400 (48)	34 365 (26)
1_4^0	34 050 (8)	3915		
	33 970 (8)	3995		
	33 900 (8)	4065		
$9_1^0\ 1_3^0$	33 805 (5)	4160		
	33 680 (5)	4285		
$6_1^0\ 1_4^0$	33 380 (6.5)	4585		

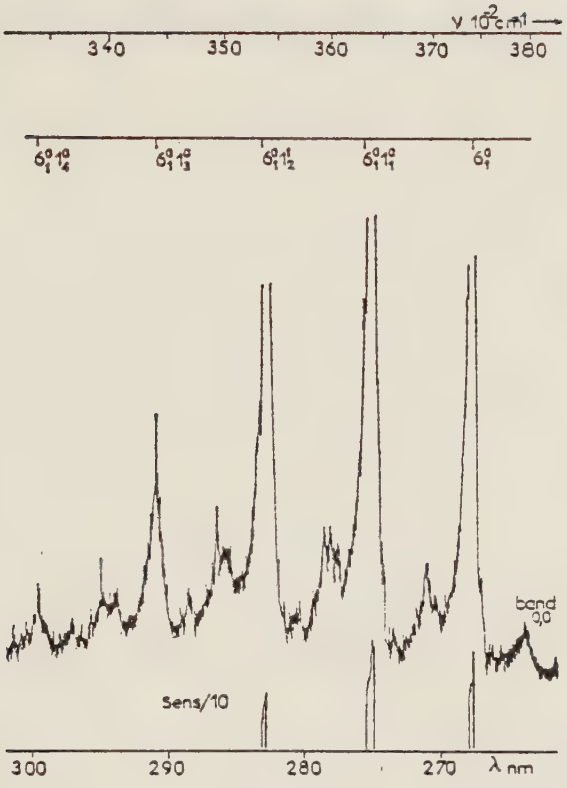


FIG. 7. Fluorescence spectrum of C_6H_6 in N_2 (λ_{exc} = 206.2 nm, T = 5.5 K, slits: 100 μm).

The values of the fundamental frequencies of the ground state deduced from our spectra are reported on Table I, as well as those obtained in nitrogen matrix (*35*) (by ir spectroscopy) and in the gas phase [from fluorescence spectra (*36*)]. Within experimental error, our values are the same in argon and in nitrogen matrices.

2. Electronic origin of the $\tilde{a}$–$\tilde{X}$ transition. Broad 0, 0 bands are obtained in all our phosphorescence spectra and the positions of the 0, 0 transitions in both matrices are given in Table VII. The values obtained in different experimental conditions, as indicated in Section VC, are similar within experimental errors, with an average value of 29 590 $\pm$ 20 cm^{-1} for C_6H_6 and 29 790 $\pm$ 20 cm^{-1} for C_6D_6. They are only slightly different from values obtained by others under various conditions (Table VII).

3. Fermi resonance between $8_1^0 1_n^0$ and $6_1^0 1_{n+1}^0$ band systems. It is known that Fermi resonance occurs between the $8_1^0 1_n^0$ and $6_1^0 1_{n+1}^0$ levels (*37*), which are very close in energy and belong to the same symmetry species. Accordingly, these levels repulse each other and they appear more separated than they should be. In addition, this interaction levels off the intensities of the two systems. For example, there is a gap of 40 cm^{-1} between the $6_1^0 1_1^0$ and 8_1^0 levels, the $6_1^0 1_1^0$ being located 1625 cm^{-1} away from origin instead of 1600 cm^{-1} ($\nu_6 + \nu_1$). Our ν_8 value (1585 cm^{-1}) is smaller than the other determination (1596 cm^{-1}), in agreement with the ir value for ν_8 which has not been corrected for Fermi resonance. For C_6D_6 the energies of the two systems are no longer in resonance and no such effects are observed.

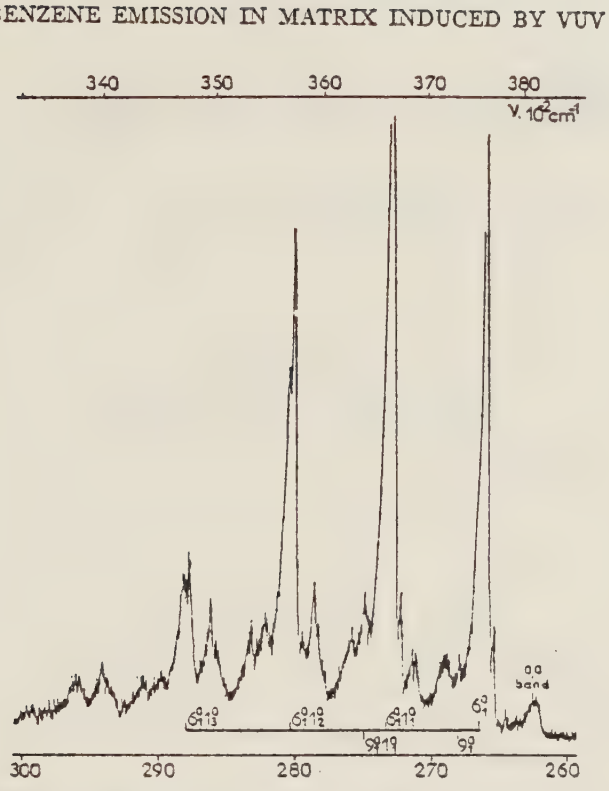


FIG. 8. Fluorescence spectrum of C_6D_6 in N_2 (λ_{exc} = 206.2 nm, T = 7 K, slits: 100 μm).

The relative intensities of the two series are different for C_6H_6 and C_6D_6.

4. Relative intensities of ν_8 and ν_9 band systems. Van Egmond and Van der Waals (*38*) have calculated the relative reduced intensities of the $\tilde{a}\,^3B_{1u}$–$\tilde{X}\,^1A_{1g}$ transition, with one or three quanta of active modes ν_8 and ν_9 (even values are symmetry forbidden). We have evaluated the relative reduced intensities (I/ν^4 rel) of those bands for C_6H_6 in nitrogen matrix by dividing the height of the peak in cm by ν^4 in cm^{-4} (ν = wavenumber of the peak) and by taking $I/\nu^4 = 1$ for the 8_1^0 band. These values are compared in Table VIII with calculated values (*38*) and experimental values obtained in mixed crystals (*22*); the agreement is acceptable except for an inversion in the relative intensities of the 8_3^0 and $8_1^0\,9_2^0$ bands. The band which we assign to the $8_1^0\,9_2^0$ could be the superposition of two bands that we are unable to resolve.

The above comments give us confidence in our vibrational assignments. It may be inferred further that crystal field interactions do not bring up large modifications of the phosphorescence spectrum of the benzene molecule except for the 0, 0 bands, which will be considered in detail in Section VC.

B. Fluorescence

In agreement with previous results (*7, 10, 12, 13*), we found the $6_1^0\,1_n^0$ ($0 \leqslant n < 4$) progression to be the most active, as expected from symmetry considerations. Its intensity is stronger in the N_2 matrix than in the argon. Moreover, a $9_1^0\,1_n^0$ progression is found to occur in both matrices; the same frequency values for ν_1, ν_6, and ν_9 can be

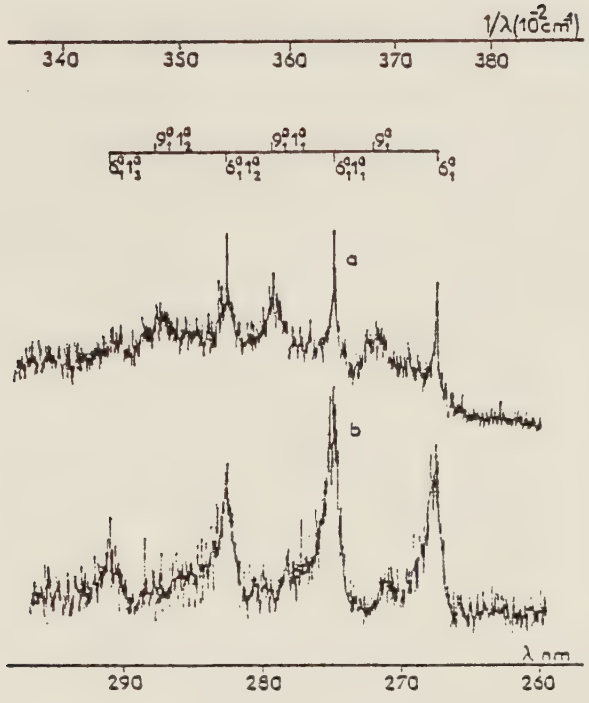


FIG. 9. Fluorescence spectrum of C_6H_6 in Ar. (a) λ_{exc} = 206.2 nm (T = 6 K, slits: 100 μm). (b) λ_{exc} = 123.6 nm (T = 6.5 K, slits: 500 μm).

calculated from the fluorescence or the phosphorescence spectra, but the uncertainty is larger in the first case. This is due to the fact that the fluorescence spectrum resolution is lower than that of the phosphorescence spectrum. In addition, the 0, 0 band is only observed in N_2.

The T_{00} values deduced directly from the spectrum for N_2 and calculated for argon are reported in Table IX together with other determinations. Our values 37 965 ± 30

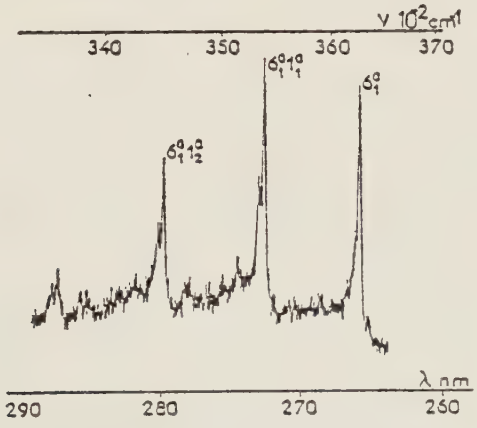


FIG. 10. Fluorescence spectrum of C_6D_6 in Ar excited by λ_{exc} = 206.2 nm (T: 6.5 K, slits: 100 μm).

BENZENE EMISSION IN MATRIX INDUCED BY VUV

TABLE V - Fluorescence spectra analysis of C_6D_6 in nitrogen and in argon matrices (λ exc = 206.2 nm)

ASSIGNMENTS	$C_6D_6 : N_2$ T = 7K		$C_6D_6 : A$ T = 6.5 K
	ν cm^{-1}(I$_{Rel.}$)	$\Delta\nu$	ν cm^{-1}(I$_{Rel.}$)
ν_{oo} } 75cm^{-1}	38 170±30		
ν_M }	38 095 (3)	75	
	37 680 (17.5)	490	37 705 ± 30 (13)
6_1^0	37 595 (88)	575	37 620 (91.5)
9_1^0	37 325 (8)	845	37 480 (26,5)
$\nu_M - 1_1^0$	37 175 (8.5)	995	
x	36 885 (8.5)	1285	
y	36 845 (9.5)	1325	
	36 740 (15)	1430	
$6_1^0\ 1_1^0$	36 615 (100)	1555	36 685 (100)
			36 630 (62.5)
			36 415 (36.5)
$9_1^0\ 1_1^0$	36 375 (15)	1795	
$\nu_M - 1_2^0$	36 260 (18)	1910	
$x\ 1_1^0$	35 930 (18)	2240	
			35 920 (26)
$y\ 1_1^0$	35 895 (16.5)	2275	
	35 780 (11)	2390	
$6_1^0\ 1_2^0$	35 690 (54.5)	2480	35 725 (68) 35 690 (46)
z	35 650 (40)	2520	35 485 (29)
	35 435 (13)	2735	
$\nu_M - 1_3^0$	35 310 (11)	2860	
$x\ 1_2^0$	35 000 (10)	3170	
			34 965 (23.5)
$y\ 1_2^0$	34 940 (14.5)	3230	
$6_1^0\ 1_3^0$	34 745 (20)	3425	34 770 (32) 34 735 (27)
$z\ 1_1^0$	34 700(17.5)	3470	

Table VI - Relative values of Ph/Fl ratio with various parameters for C_6H_6

Mixture	λ, nm (E, eV)		
	206.2(6)	147(8.4)	123.6(10)
$N_2 : C_6H_6$	1	1.5	2.5.
$A : C_6H_6$	1.5	3	30

TABLE VII - T_{oo} values for $\tilde{a}\,^3B_{1u} \rightarrow \tilde{X}^1A_g$ in cm^{-1} transition obtained under various conditions.

C_6H_6	C_6D_6	Experimental conditions	Ref.
29 595±20		Emission at 5 K in Ar matrix, λexc=123.6nm	our results
29 560±40		Emission at 5K in Ar matrix, λexc=147nm	
29 590±20	29 780±20	Emission at 5 K in Ar matrix, λexc=206.2nm	
29 595±20	29 795±20	Emission at 5 K in N_2 matrix	
29 658		Emission at 4.2 K in mixed crystal	(13)
29 647	29 847	Absorption in pure crystal by phosphor-photo excitation method.	(23)
29 444	29 646	Emission in cyclohexane at 77 K	(10)
29 444		Absorption in cyclohexane at 77 K	(11)

cm^{-1} and 38 010 ± 30 cm^{-1} for N_2 and argon, respectively, are in good agreement with absorption spectroscopy determinations in the same matrices.

C. 0, 0 Bands

Where observed, the 0, 0 bands are always broad and degraded to the red. For the $\tilde{A}$–$\tilde{X}$ transition, its maximum does not coincide with the origin of the emission, which

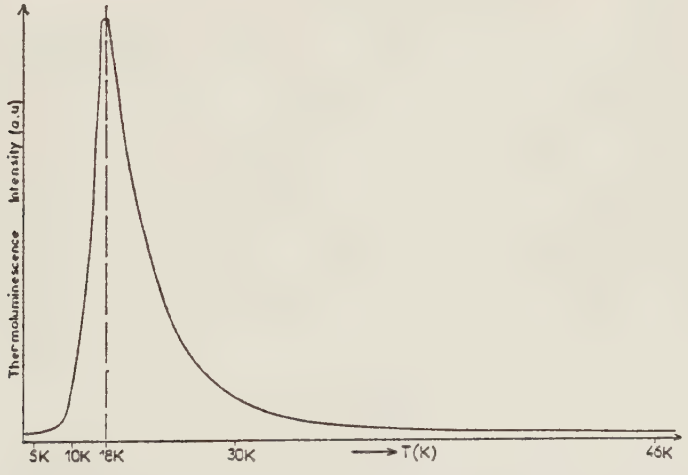


FIG. 11. Distribution of thermoluminescence intensity as a function of temperature for C_6H_6:Ar. λ_{exc} = 123.6 nm, slits: 1000 μm, λ_{obs} = 371 nm.

TABLE VIII - Calculated and experimental relative reduced intensities (I/ν^4) of some observable bands in $\tilde{a}\,^3B_{1u} \rightarrow \tilde{X}\,^1A_g$ transition.

Bands	(I/ν^4) Rel.		
	Calc. Ref.(20)	Exp. Ref.(22)	our results
8_1^0	1.000	1.000	1.00
9_1^0	0.400	0.370	0.50
8_3^0	0.200	0.160	0.17
9_3^0	0.019	0.015	unmeasurable
$8_2^0\ 9_1^0$	0.270	0.320	0.29
$8_1^0\ 9_2^0$	0.130	0.130	0.21

has to be found on the high-energy side of the band at 100 ± 50 cm^{-1} of the maximum. A pure ν_1 progression may be built, however, on the maximum of the 0, 0 band. For the $\tilde{a}$–$\tilde{X}$ transition the 0, 0 band structures are different in argon and nitrogen matrices. In this last case, a broad and red-degraded band is obtained (FWHM, 160 cm^{-1}) with a sharp and intense peak on its high-energy side (Figs. 3 and 4). We have taken this peak as the origin of the $\tilde{a}$–$\tilde{X}$ transition. In an argon matrix, two or three structures are shown separated by 50 or 30 cm^{-1}. The FWHM is of the order of 200–300 cm^{-1}. The first structure on the high-energy side fits the T_{00} electronic origin of the transition.

Both 0, 0 transitions are symmetry forbidden, but they are observed in solids as a result of interaction with the crystal field: The structure or broadening of the 0, 0 bands may be related to pure phonon activity, while vibronic and phonon activities should interact in the other bands. The zero phonon emission band E_0 and the multiphonon side band (phonon-assisted transition) are related by the expression $E_n = E_0 - n\hbar\omega$ with ω being the effective vibrational energy of the lattice–impurity system. The transition probability is given as $W_{0,n} = e^{-s}S^n/n!$ (*39*), S being the electron phonon coupling constant and n the final-state quantum number. This expression has been plotted by Lewis and Teegarden for various values of S and n in (*39*, Fig. 8). The shapes of the 0, 0 bands vary with S. We have followed the Lewis and Teegarden treatment for the 0, 0 bands obtained in our cases. This yields the computed parameters given in Table X. Except for the $\tilde{A}$–$\tilde{X}$ C_6H_6 emission in N_2, the S values so obtained compare well with those estimated from the band shapes, especially for C_6D_6. The lattice phonon impurity couplings are found different for the two excited states of C_6H_6.

D. Special Case of C_6H_6 Argon Matrix Photoexcited at 8.4 eV

This case deserves comment, since this frequency corresponds to a minimum in the absorption spectrum (*28*), the photoemission threshold having been found experi-

TABLE IX - T_{oo} values for the $\tilde{A}\,^1B_{2u} \rightarrow \tilde{X}\,^1A_{1g}$ in cm^{-1} transition, obtained under various conditions.

C_6H_6	C_6D_6	experimental conditions	Ref.
38 086.1	38 289.1	Calculated value from vapor phase absorption spectrum	(6)
37 984		Absorption in argon matrix at 20 K	(14)
37 965		Absorption in nitrogen matrix at 20 K	(16)
37 960	38 150	Absorption in nitrogen matrix	(17)
37 980	38 180	Absorption in argon matrix at 20 K	(18)
37 840	38 030	Absorption of crystal at 4.2 K	(17)
37 715	37 908	Emission at 77 K in cyclohexane	(10)
37 965±30	38 180±30	Emission in nitrogen matrix at 5 K	this work
38 010±30	38 195±30	Calculated from emission in Argon matrix at 5 K	this work

mentally at 8.0 ± 0.05 eV (*31*). We found both emission spectra poorly reproducible in that case and feel that the experimental conditions (thickness of the deposit, temperature) may be more critical than for the other cases.

VI. DISCUSSION

A. Thermoluminescence

The first ionization potentials of nonpolar molecules in condensed phases are roughly 1 eV below the gas-phase values (*40*). The photoelectrical threshold of benzene in solid argon as determined by Jortner and co-workers (*31*) is indeed 1.25 eV below its gas-phase value (*30*). The gas-phase photoionization quantum yield of benzene near the threshold is of the order of 0.5 or less [0.47 at 11.8–11.6 eV (*41*)]. Although not much is known about condensed phase quantum yields, the benzene photoionization quantum yields in different matrices are not expected to be unity. So as neutral excited molecules are formed in every case, the processes leading to thermoluminescence are not necessarily different when exciting above and below the ionization potential. The same mechanism proposed by us to explain thermoluminescence in the SO_2 case (*2*) is still pertinent: during the course of the radiationless transition, the trapping of the excitonic wave which is responsible for the energy migration in the solid may occur.

Imperfections in crystal (physical or chemical) lead to the formation of traps corresponding to the energy levels in the forbidden band of the host–guest system (Fig. 2).

Thermoluminescences are, however, more intense at 10 and 8.4 eV than at 6 eV; this can be due to photoionization and trapping of free electrons. But no matter how the traps have been populated, the final step is always charge recombination after the untrapping process (*42*). Different activation energies of thermoluminescence correspond to different potential barriers for destruction of the traps.

Now the fact that thermoluminescences are weaker in nitrogen than in argon matrices may be related to three arguments: (1) absorption at $\lambda_{exc} < 150$ nm by the nitrogen solid itself, with possible energy transfer from N_2 $A^3\Sigma_u^+$; (2) lower electron mobility in solid nitrogen than in solid argon by a factor of 10^{-5} (*43*); (3) a smaller number of traps in solid nitrogen than in solid argon.

Whereas the spectra in the N_2 matrix do not depend upon the photoenergy, the phosphorescence spectra in argon matrix, irradiated at 10 and 8.4 eV, present broader and more red-degraded bands than at 6 eV. In the same experimental conditions one notices also an increase of the thermoluminescence intensities. Both facts may be attributed to a higher probability of site deformation in argon, as the exciting energy is higher. The lattice interaction as viewed from the $\tilde{a}$–$\tilde{X}$ transition thus depends upon the electronic state reached in absorption. This point shows up more clearly by the variation of phosphorescence to fluorescence intensity ratio as a function of excitation energy.

B. Phosphorescence–Fluorescence Branching Ratio

The increase of the phosphorescence–fluorescence yield ratio by passing from nitrogen to argon matrices is in agreement with existing radiationless transition theories (*44*, *46*). Increase of this ratio is also observed when benzene is replaced by its perdeuterated homolog in a given matrix (see Table VI).

The argon-matrix data of Table VI show unambiguously that the branching ratio leading to the population of the emitting singlet and triplet states is wavelength de-

	$\tilde{a}\ ^3B_{1u} - \tilde{X}\ ^1A_{1g}$				$\tilde{A}\ ^1B_{2u} - \tilde{X}\ ^1A_{1g}$	
	N_2 matrix		A matrix		N_2 matrix	
	C_6H_6	C_6D_6	C_6H_6	C_6D_6	C_6H_6	C_6D_6
E_o cm^{-1}	29 595	29 795	29 590	29 780	37 965	38 170
E_n cm^{-1}	29 551	29 762	29 510	29 710	37 910	38 095
H(o) cm^{-1} (F.W.H.M.)	157	155	200	176	201	176
$S = \left(\frac{E_o - E_n}{H(o)} \times 2.36\right)^2$	0.44	0.25	0.89	0.9	0.42	1
$\hbar\omega_{cm^{-1}} = \frac{H(o)}{2.36\ S^{1/2}}$	101	131	90	79	130	74

Table X - Parameters associated with 0,0 bands as multiphonon bands, λ exc = 206.2 nm.

pendent, *i.e.*, depends upon the electronic configuration of the benzene-matrix level (or levels) obtained by photoabsorption. A possible explanation could be that as higher and higher electronic states are involved, higher and higher probabilities of mixing singlet and triplet configurations are obtained (*44*). This will lead to an increased probability of populating the triplet manifold at the expense of the singlet manifold as the photon energy is increased. On statistical grounds, however, the phosphorescence versus fluorescence ratio is not expected at high energy to be as large as 20 times its value at low photon energy excitation; other factors must operate without necessarily excluding the first argument.

The radiationless transition from the higher states does not decay directly to the lowest A state, but in the course of this decay, long-lifetime singlet state or states (for example, Rydberg states) are populated from which intersystem crossing to triplet states occurs with higher probability than does internal conversion into the singlet manifold. These crossings populate high-energy levels of the triplet manifold, which relax down to the $\bar{a}$ state. It is currently stated that radiationless decay from high excited states down to a low-lying singlet state is a very rapid process, especially in the condensed phase (*46*). Our results show that this decay does not proceed directly but rather cascades from one state to a lower one, with smaller energy differences being taken off by the matrix. The number of levels involved in this cascading decay is rather difficult to assess. It is, however, surprising that the S_2–S_0 fluorescence emission does not show up during the decay.

The matrix isothermal emission excited by vuv photons involves three different classes of photophysical processes: (1) electronic relaxation from the upper states to the lowest emitting state(s) (internal conversion), (2) intersystem crossing(s) from any state of the singlet to the triplet manifold, (3) radiative processes.

Each host–guest system and each process are characterized by their own specific rates. Let us compare the matrix-SO_2 (*2*) and matrix-C_6H_6 systems. For SO_2 it appears that the intersystem crossing $S_1 \rightarrow T_1$ rate is much faster than the radiative $S_1 \rightarrow X$ rate constant so that no fluorescence is ever obtained; for C_6H_6, both rate constants are of the same order of magnitude, k_{isc}/k_{rad} (N_2) being smaller than k_{isc}/k_{rad} (Ar). This is in agreement with Frosch's analysis (*47*) of intramolecular electronic relaxation for these two isolated molecules. Now, from the C_6H_6 results another conclusion is reached, namely, that internal conversion and (or) intersystem crossing leading to the lowest emitting states are not very fast processes as compared to either $k_{T_1 \rightarrow S_1}$ or $k_{S_1 \rightarrow S_0}$. Concerning the thermoluminescence, it is necessary to introduce a fourth time-dependent component, which is the lifetimes of the traps. There is apparently no need to introduce this fourth component into the electronic relaxation leading to the isothermal emission, but the question is still open.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors express their appreciation to the following persons who contributed to this work. Jean Deson devised the experimental equipment and assisted in the experimental part of this work; Jeanine Masanet performed the experiment in the gas phase; and Professor George Pimentel gave a helpful criticism of the manuscript.

RECEIVED: June 24, 1975

BENZENE EMISSION IN MATRIX INDUCED BY VUV

Note added in proof. A very good agreement ($\Delta\nu < 10$ cm^{-1}) is obtained for the C_6H_6 and C_6D_6 phosphorescence spectra in argon matrix between our values and those of P. M. Johnson and L. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 56, 2169 (1972).

REFERENCES

1. B. Meyer, "Low Temperature Spectroscopy," American Elsevier, New York, 1971.
2. C. Lalo, L. Hellner, J. Deson, and C. Vermeil, *J. Chim. Phys.* (accepted for publication).
3. J. Fournier and J. Deson, *J. Phys.* (*E*) (accepted for publication).
4. L. Hellner and C. Vermeil, *J. Chim. Phys.* 71, 1259 (1974).
5. L. Abouaf-Margin, Thesis, Paris VI, 1973.
6. J. H. Callomon, T. M. Dunn, and I. M. Mills, *Phil. Trans. Roy. Soc.* (*London*) *Ser. A*, 259, 499 (1966).
7. (*a*) F. M. Garforth and C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* 417 (1948); 427 (1948).
   (*b*) S. Leach, *J. Chim. Phys.* 51, 556 (1954).
8. T. V. Ivanova and B. Ya-Sveshnikov, *Opt. Spectrosc.* 11 ,322 (1961).
9. J. D. Spangler and H. Sponer, *Spectrochim. Acta* 19, 169 (1963).
10. S. Leach and R. Lopez-Delgado, *J. Chim. Phys.* 61, 1636 (1964).
11. J. D. Spangler and N. G. Kilmer, *J. Chem. Phys.* 48, 698 (1968).
12. G. S. Kembrovskii, V. P. Bobrovich, and A. N. Sevchenko, *Opt. Spectrosc.* 14, 213 (1968).
13. E. R. Bernstein, S. D. Colson, D. S. Tinti, and G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.* 48, 4632 (1968).
14. Y. Diamant, R. M. Hexter, and O. Schnepp, *J. Mol. Spectrosc.* 18, 158 (1965).
15. E. Faure, F. Valadier, R. Bergeon, and J. Janin, *C. R. Acad. Sci. Paris, B* 263, 1234 (1966).
16. R. B. Merrithew, G. V. Marusak, and C. E. Blount, *J. Mol. Spectrosc.* 25, 269 (1968).
17. E. Pantos, Thesis, Victoria University of Manchester U. K., 1973.
18. A. Mehdi Taleb, Thesis, Victoria University of Manchester U. K., 1973.
19. M. R. Wright, R. P. Frosch, and G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.* 33, 334 (1960).
20. C. E. Thompson, *J. Opt. Soc. Amer.* 55, 1184 (1965).
21. E. B. Wilson, Jr., *Phys. Rev.* 45, 706 (1934).
22. G. S. Nieman, *J. Chem. Phys.* 50, 1660, 1674 (1969).
23. D. M. Burland, G. Castro, and G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.* 52, 4100 (1970).
24. J.-Y. Roncin, S. Y. Ch'en, J. Granier, and N. Damany-Astoin, *Spectrochim. Acta* 18, 907 (1962).
25. G. Smith, S. Henry, and C. E. Blount, *J. Mol. Spectrosc.* 35, 61 (1970).
26. B. Katz, M. Brith, B. Sharf, and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 50, 3195 (1969).
27. B. Katz, M. Brith, B. Sharf, and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 52, 88 (1970).
28. A. Gedanken, B. Raz, and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 58, 1178 (1973).
29. J. G. Angus and G. C. Morris, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 11, 309 (1970).
30. P. G. Wilkinson, *Can. J. Phys.* 34, 596 (1956).
31. Z. Ophir, B. Raz, J. Jortner, V. Saile, N. Schwentner, E. E. Koch, M. Skibowski, and W. Steinmann, *J. Chem. Phys.* 62, 650 (1975).
32. F. Hirayama, T. A. Gregory, and S. Lipsky, *J. Chem. Phys.* 58, 4696 (1973).
33. J. Masanet, A. Gilles, and C. Vermeil, *J. Photochem.* 3, 417 (1974/75).
34. C. Lalo and C. Vermeil, *J. Photochem.* 3, 441 (1974/75).
35. L. Fredin and B. Nelander, *Mol. Phys.* 27, 885 (1974).
36. C. S. Parmenter, *Advan. Chem. Phys.* 22, 365 (1972).
37. S. Leach, *J. Chim. Phys.* 52, 12 (1955).
38. J. van Egmond and J. H. van der Waals, *Mol. Phys.* 28, 457 (1974).
39. W. F. Lewis and K. J. Teegarden, *Phys. Rev. B* 8, 3024 (1973).
40. C. Vermeil, M. Matheson, S. Leach, and F. Muller, *J. Chim. Phys.* 61, 596 (1964).
41. P. Ausloos and S. G. Lias, *Radiat. Res. Rev.* 1, 75 (1968).
42. B. Brocklehurst, G. Porter, and J. M. Yates, *J. Phys. Chem.* 68, 203 (1964).
43. R. J. Loveland, P. G. Lecomber, and W. E. Spear, *Phys. Rev. B* 6, 3121 (1972).
44. G. W. Robinson and R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.* 37, 1962 (1962); 38, 1187 (1963).

45. M. Bixon and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 48, 715 (1968).
46. (*a*) M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* 9, 14 (1950).
(*b*) R. W. Anderson, Jr., R. M. Hochstrasser, H. Lutz, and G. W. Scott, *Chem. Phys. Lett.* 32, 204 (1975).
47. R. P. Frosch, "Excited State Chemistry" (J. N. Pitts, Jr., Ed.), p. 1, Gordon and Breach, New York, 1970.

Chapitre V

V.U.V. Excitation of Benzene

C_6H_6 Fluorescence and Phosphorescence in Rare Gas and Nitrogen Matrices

LUCETTE HELLNER AND CATHERINE VERMEIL

Equipe de recherche du CNRS, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

Benzene isolated in rare gas or nitrogen matrix at about 5 K has been irradiated with photons of 4, 6, 8.4, and 10 eV energy. The phosphorescence $\tilde{a}^3B_{1u} \rightarrow \tilde{X}^1A_{1g}$ and the fluorescence $\tilde{A}^1B_{1u} \rightarrow \tilde{X}^1A_{1g}$ are observed almost in every case, from the vibrationally relaxed states. For both emissions, shifts are observed from one matrix to another. They depend upon the vibronic bands in the fluorescence case. Some features of spectra are interpreted as phonon-induced, specially the 0–0 bands electronically forbidden for both transitions. The phosphorescence versus fluorescence ratio increases when passing from a nitrogen matrix to a xenon matrix and as the photon energy increases. To account for these observations, we are led to believe that the $\tilde{a}^3B_{1u}$ state is not only populated from the $\tilde{A}^1B_{2u}$ state, but through upper singlet and (or) triplet states.

I. INTRODUCTION

The phosphorescence $\tilde{a}^3B_{1u} \rightarrow \tilde{X}^1A_{1g}$ and fluorescence $\tilde{A}^1B_{2u} \rightarrow \tilde{X}^1A_{1g}$ of benzene trapped in argon and nitrogen matrices and excited by 10.0, 8.4, or 6.0 eV photons were reported in an earlier paper (*1*). No attempt was made to compare the results obtained in the two matrices; a different behavior is indeed anticipated between a molecular and an atomic environment. We feel that it would be easier to understand the role played by the impurity–matrix interactions when the argon matrix results are complemented by krypton and xenon matrix experiments. These experiments are reported in the present paper. Although the long wavelength limits for argon, krypton, xenon, and nitrogen absorption, at 4.2 K are given respectively as 103 (11.7 eV), 124 (9.95 eV), 151.2 (8.17 eV), and 146 (8.45 eV) nm (*2a*), the only case where the benzene emission is weakened, is that of an irradiation of benzene in xenon matrix at 8.4 eV. This is certainly attributable to a relatively high absorption of the matrix itself at this energy. Light absorption by xenon is still more important at 10 eV (*2b*) so that irradiation of benzene in xenon matrix at 10 eV has not been performed.

The main differences observed in the previous paper (*1*) between the two matrices concern firstly the features of the emission spectra: phonon structure on the phosphorescence 0–0 band, appearance of the 0–0 band of the fluorescence in nitrogen matrix only; secondly the ratio of the phosphorescence versus fluorescence quantum yields which increases with exciting photon energy is higher for the argon matrix than for the nitrogen matrix. The krypton and xenon matrices display similar behaviors as those reported in this earlier paper.

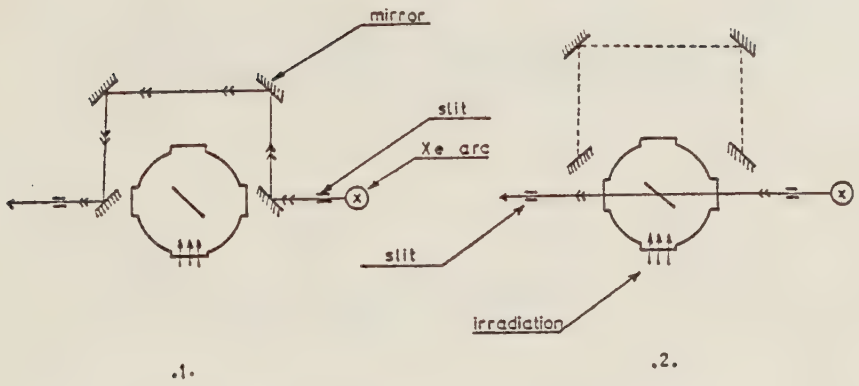


FIG. 1. Experimental arrangement for absorption measurement.

II. NEW EXPERIMENTAL RESULTS

1. Absorption Spectrum of C_6H_6 (0.3%) in Nitrogen Matrix between 240 and 270 nm

The apparatus described before (*1*) was modified to record visible and uv absorption spectra in condensed phase. Light from a xenon arc goes through the sample deposited on the sapphire window to the monochromator (HR, Jobin-Yvon) or, alternatively, bypasses the sample by a system of mirrors. Figure 1 gives a schematic diagram of the

FIG. 2. Absorption spectrum of benzene in nitrogen matrix.

EXCITATION OF BENZENE

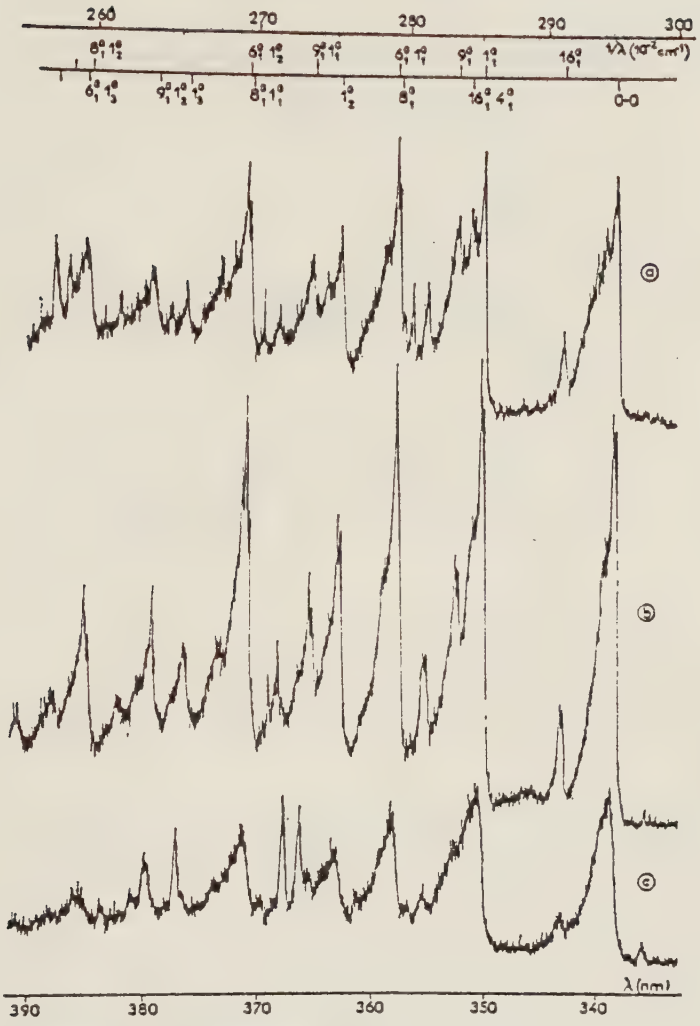


FIG. 3. Phosphorescence spectra of benzene in krypton matrix: (a) λ_{exc} = 206.2 nm, slits: 100 μm; (b) λ_{exc} = 147 nm, slits: 100 μm; (c) λ_{exc} = 123.6 nm, slits: 300 μm.

TABLE I

Position of Main Bands in the Absorption Spectrum of C_6H_6: N_2

Assign	λ(Å)	ν cm^{-1}	M.M.B. (a) values
ν_{0-0}	2636 ± 4	37 935	
6_1^0	2598 ± 4	38 490	38 470 38 565
$6_1^0 1_0^1$	2536 ± 4	39 430	39 395 39 489
$6_1^0 1_0^2$	2480 ± 4	40 320	40 319 40 413
$6_1^0 1_0^3$	2424 ± 4	41 255	41 240 41 335

(a) Ref (3)

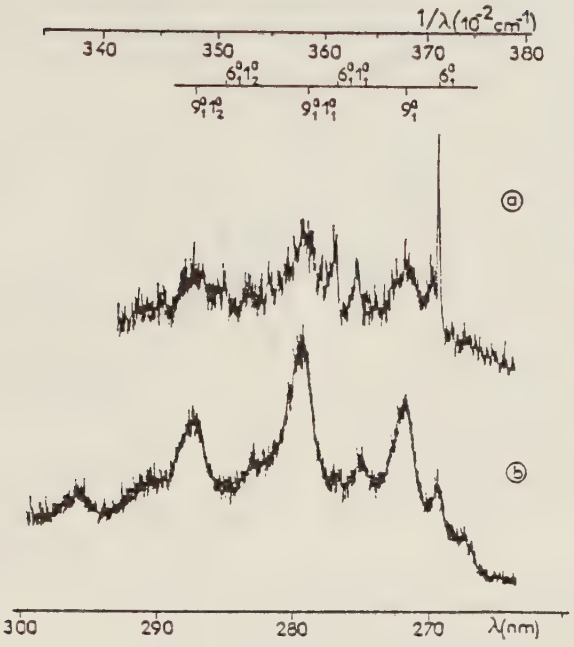


FIG. 4. Fluorescence spectra of benzene in krypton matrix: (a) λ_{exc}: 206.2 nm, slits: 100 μm; (b) λ_{exc}: 147 nm, slits: 500 μm.

apparatus and Fig. 2 shows the obtained spectrum. In Table I the positions of the maxima of the main bands are compared with the results of Merrithew *et al.* (*3*) who recorded C_6H_6 spectra in N_2 matrices (0.4 and 0.05%) at 4.2 K. Both results agree quite well; but first, no evidence was found for a multiplet structure, and second, they did not observe the 0–0 band of the transition, which appears quite nicely in our spectrum. Our resolution is too low, however, to assign a precise value to the origin of the transition, which does not seem to be located at the maximum of the peak. In the case of fluorescence in the same matrix the origin of the $\tilde{A}$–$\tilde{X}$ transition is not located at the maximum of the 0–0 band [Ref. (*1*), Fig. 7]; an effect which is attributed to phonon induced perturbations.

No other absorbing species could be detected between 400 and 530 nm in nitrogen matrix even after an extended irradiation at 10 eV.

2. Luminescence in Kr and Xe Matrices

The phosphorescence spectra obtained by irradiation in Kr matrix at 6.0, 8.4, and 10.0 eV are shown in Fig. 3 and the fluorescence spectra in Fig. 4. When the irradiation is carried out at 10 eV no fluorescence is detected, which means that its quantum yield is lower by at least a factor of ten than at 8.4 eV.

For xenon matrix the phosphorescence spectra obtained at 6.0 and 8.4 eV are shown in Fig. 5 and the fluorescence at 6.0 eV in Fig. 6. At 8.4 eV the fluorescence was not detected and the phosphorescence intensity was much weaker than in any investigated case. As the absorption of the solid xenon itself is important at this energy (*2*), it appears

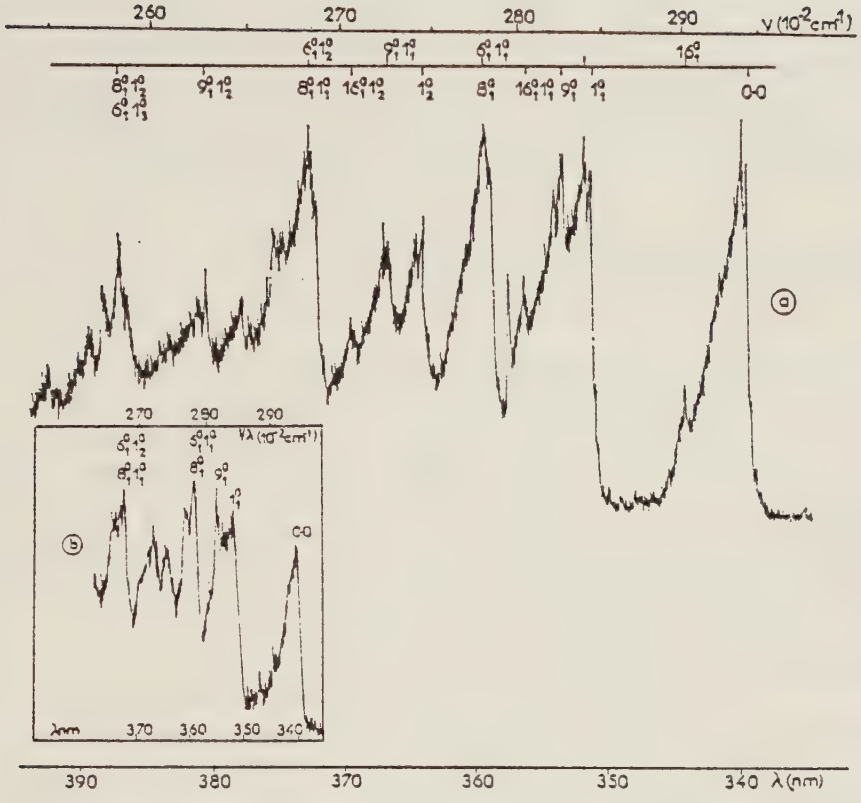


FIG. 5. Phosphorescence spectra of benzene in xenon matrix: (a) λ_{exc}: 206.2 nm, slits: 100 μm; (b) λ_{exc}: 147 nm, slits: 400 μm.

that there is no efficient electronic energy transfer from the host to the guest molecule in that case.

3. Irradiation at 4.9 eV

Solid phase (matrices (*4–7*), mixed crystals (*8*), pure crystals (*9–10*) and solid solutions (*11–15*)) luminescence spectra of benzene have been previously reported,

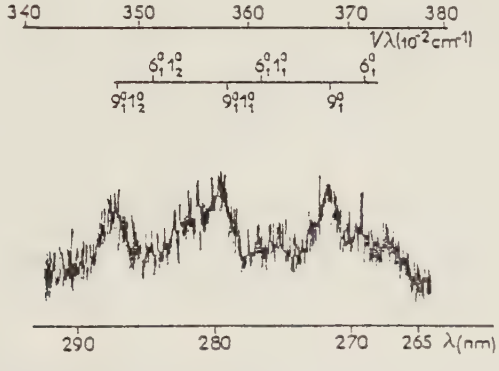


FIG. 6. Fluorescence spectrum of benzene in xenon matrix (λ_{exc} = 206.2 nm, slits: 200 μm).

benzene being excited in its first absorption band ($\tilde{A}^1B_{2u} \leftarrow \tilde{X}^1A_{1g}$). In order to compare our results with those of other authors we have performed some experiments using a laboratory made mercury lamp mounted at the cryostat in the same position as the rare gas lamps. This lamp was microwave powered and filled up with a mixture of helium (>99.995% purity, Air Liquide) and distilled mercury. It was equipped with an interferential filter (M.T.O.) centered at 254 nm with a $\Delta\lambda = 19$ nm. Irradiations were carried out in argon and nitrogen matrices.

In *argon matrix* the phosphorescence[1] has been observed several times before (*4–7*); the fluorescence has been mentioned by just two authors (*4, 5*) who give no indication of the exciting light. We obtained only a very weak phosphorescence emission and no fluorescence.

In *nitrogen matrix* the phosphorescence of benzene has been described once (*6*) using a high-pressure mercury arc (230–280 nm). We were not able to detect any emission in our case, probably due to the fact that the intensity of our mercury lamp was much weaker, by at least a factor of 100, than the one used in Ref. (*6*).

However, the fact that the luminescence is weaker at this exciting wavelength than at the others can be explained by a weaker quantum yield. This is in contradiction to Robinson's estimate (*16*) which gives a quantum yield close to unity in the case of rare gas matrices excited in the first absorption band. Absolute luminescence quantum yields are not easy to measure, even in gas phase, so we must limit the discussion to relative values. Thus we have no evidence for a quantum yield higher at 4.9 eV than at greater photon energies, but the evidence points, rather, to a lower one.

Furthermore, there is a decrease of 40% of the total intensity of the phosphorescence obtained by excitation at 8.4 eV in krypton matrix when the temperature of the sample is increased from 6 to 20 K. This temperature effect is not reversible, that is, by cooling back the sample to 6 K the phosphorescence intensity does not return to its initial value. A tenfold decrease of the benzene/krypton ratio (0.03% instead of 0.3%) yielded a 50% decrease of the phosphorescence intensity, all other parameters being kept constant.

III. COMPARATIVE ANALYSIS OF EMISSION SPECTRA

1. Relative Bandwidths and Intensities

Apart from the phosphorescence/fluorescence intensity ratio the spectra obtained at the three different wavelengths are very similar. The phosphorescence spectra obtained in krypton are plotted together in Fig. 3 for excitation at 6.0 (a), 8.4 (b), and 10.0 eV (c). Only (a) and (b) have been obtained in exactly identical conditions; they show some small differences in relative peak heights and widths which are not necessarily significant. Luminescence intensity is two or three times stronger at 6.0 eV, but as the iodine lamp has also the highest output the variation of the total luminescence quantum yield with exciting photon energy cannot be inferred.

The main bands of the phosphorescence spectra are always the 1_1^0, 9_1^0, 8_1^0, and $6_1^0 1_1^0$ vibronic transitions whatever the matrix is; they are broader in krypton and xenon than in argon. The 0–0 band appears more strongly in krypton and xenon (with the same order of magnitude as the main bands) than in argon or even in nitrogen (Ref. (*1*), Figs. 3, 5).

[1] We obtained a remarkable agreement with the wavenumbers of phosphorescence features (*7*) for C_6H_6 and C_6D_6 in Ar matrix (<10 cm^{-1}).

EXCITATION OF BENZENE

The fluorescence spectra exhibit the same active modes in all matrices (the $6_1^0 1_1^0$ progression being predominant in nitrogen matrix); their intensities increase in the order xenon, krypton, argon, nitrogen. The 0–0 band appears in nitrogen only; it is not seen in other matrices, which means that its relative intensity is weaker in rare gas matrices than in nitrogen.

2. Spectral Shifts

Although there is, in the limit of the accuracy of the measurement, no variation of the vibrational frequencies of the ground state in any matrix as compared to the isolated molecule, the energies of the electronic transitions depend upon the nature of the matrix. A redshift is always obtained when matrix results are compared to gas phase fluorescence values (no gas phase values are available for the phosphorescence). About the same shifts are obtained for the phosphorescence whatever vibrational mode is active, in passing from argon to krypton (-60 cm^{-1}) and from krypton to xenon (-75 cm^{-1}) (Table II).

In the fluorescence case the shift values depend upon which vibrational mode is active in krypton and xenon matrices. This effect is barely detectable and may not exist at all in argon and nitrogen. In krypton and xenon, however, two sets of values clearly show up in Table III: an average shift of -370 cm^{-1} for the $6_1^0 1_1^0$ progression

TABLE II

Position of the Principal Phosphorescence Bands in Ar, Kr, Xe, and N_2 Matrices for λ_{exc} = 206.2 nm

Assign.	ν cm^{-1}				$\Delta\nu$ cm^{-1}		
	Ar	Kr	Xe	N_2	Kr - Ar	Xe - Ar	N_2 - Ar
ν_{0-0}	29 590 ± 20	29 515	29 440	29 595 ± 20	- 75	- 150	+ 5
16_1^0	29 180	29 120	29 055		- 60	- 125	
1_1^0	28 590	28 530	28 450	28 605	- 60	- 140	+15
$4_1^0 16_1^0$	28 500	28 435		28 520	- 65		+20
9_1^0	28 410	28 345	28 270	28 415	- 65	- 150	+ 5
$16_1^0 1_1^0$	28 185	28 130	28 060		- 55	- 135	
8_1^0	27 995	27 935		28 010	- 60		+15
$6_1^0 1_1^0$	27 970	27 910	27 815	27 970	- 60	- 155	0
1_2^0	27 590	27 540	27 465	27 615	- 50	- 125	+25
$4_1^0 16_1^0 1_1^0$	27 500	27 450		27 525	- 50		+25
$9_1^0 1_1^0$	27 405	27 345	27 270	27 420	- 60	- 135	+15
$16_2^0 1_2^0$	27 190	27 135	27 070		- 55	- 120	
$8_1^0 1_1^0$	27 005	26 940		27 025	- 65		+20
$6_1^0 1_2^0$		26 920	26 830	27 000			
1_3^0	26 600	26 540		26 630	- 60		+30
$16_1^0 4_1^0 1_2^0$	26 520	26 450			- 70		
$9_1^0 1_2^0 (8_2^0)$	26 420	26 350	26 280	26 425	- 80	- 150	+ 5
$8_1^0 1_2^0$	26 015	26 360		26 035	- 55		+20
$6_1^0 1_3^0$		26 325	26 240	26 010			
			$\Delta\nu$ average		- 60	- 135	+15

TABLE III

Position of the Principal Fluorescence Bands in N_2, Ar, Kr, and Xe Matrices for $\lambda_{exc} = 206.2$ nm

Assign.	ν cm^{-1}					$\Delta\nu$ cm^{-1}			
	gas*	N_2	Ar	Kr	Xe	$\nu_{N_2}-\nu_g$	$\nu_{Ar}-\nu_g$	$\nu_{Kr}-\nu_g$	$\nu_{Xe}-\nu_g$
6_1^0	37 478	37 355	37 400	37 120	37 135	- 123	- 78	- 358	- 343
9_1^0	36 907	36 780	36 805	36 790	36 790	- 127	- 98	- 117	- 117
$6_1^0 1_1^0$	36 485	36 360	36 390	36 125	36 115	- 125	- 95	- 360	- 370
$9_1^0 1_1^0$	35 905	35 790	35 830	35 840	35 790	- 115	- 75	- 65	- 115
$6_1^0 1_2^0$	35 490	35 360	35 400	35 090	35 110	- 130	- 90	- 400	- 380
$9_1^0 1_2^0$	34 929	34 820	34 830	34 820	34 795	- 109	- 99	- 109	- 134
$\Delta\nu$ average				$6_1^0 1_n^0$		- 126	- 88	- 373	- 364
				$9_1^0 1_n^0$		- 117	- 91	- 97	- 122

* C.S. PARMENTER, J. Chem. Phys. 52, 5356 (1970)

and about -100 cm^{-1} for the $9_1^0 1_n^0$ progression. Both modes ν_8 and ν_9 and their combination with ν_1 belong to the same e_{2g} symmetry vibrations occurring in the plane of the molecule. The ν_8 mode is relative to carbon bending (or ring vibration) and the ν_9 one to hydrogen bending. It appears that the perturbation is weaker for hydrogen bending modes in the case of a spin-allowed transition. It is not clear why such a variation is only seen for the fluorescence in krypton or xenon matrix.

3. Intensity Ratio between Phosphorescence and Total Luminescence

Phosphorescence and fluorescence intensity ratios have been evaluated from the height ratios of the $9_1^0 1_1^0$ phosphorescence band (at 365 nm) and the $6_1^0 1_1^0$ fluorescence band (at 275 nm). Those height ratios are not always constant during the course of an experiment and are found to vary with the detection conditions. Nevertheless, when both are recorded with identical sensitivities, the values reported in Table IV are reproducible within $\pm 25\%$. No correction has been made for the (small) variation in

TABLE IV

Variation of $R = I_p/(I_p + I_F)$ with Different Parameters

E_{exc}(eV)	N_2	Ar	Kr	Xe
6	0.48	0.59	0.85	0.96
8.4	0.60	0.81	0.93	1
10	0.71	0.97	1	(b)

(b) no experiment

sensitivity of the apparatus between 365 and 275 nm. The "Jobin–Yvon" grating is blazed at 250 nm and the "Hamamatsu" photomultiplier has its maximum sensitivity in the 250–450 nm range.

For each matrix the ratio $R = I_p/(I_p + I_F)$ increases with photon energy; for a given excitation energy there is also an effect of the nature of the matrix.

IV. DISCUSSION

1. Shifts

The potential energy interaction may be calculated and related to the experimental shifts if the insertion of the molecule (in ground and excited states) can be described by a relatively simple model. As the interaction diameter (σ_A) of benzene [5.27 (*17a*), 6.92, 5.63, 9.75 Å (*17b*)] is already larger, for the ground state, than those of the host molecules (σ_M) [Ar: 3.405, Kr: 3.638, Xe: 3.962, N_2: 3.698 Å (*18*)], the benzene molecule occupies either a double vacancy site in a regular f.c.c. lattice or a substitutional site in a compressed f.c.c. one (*18*). If the compressed model is granted and if the same nearest-neighbor separation is taken for both $\bar{a}^3B_{1u}$ and $\tilde{X}^1A_{1g}$ states the transition origin, T_{0-0}, is calculated to be 29 340 cm^{-1}. Considering all the approximations made, it is not surprising that this value compares rather badly with the value [$T_{0-0} = 29\,516 \pm 9$ cm^{-1} (*19*)] in gas phase in the presence of several atmospheres of oxygen.

In any case static interactions can be used for the phosphorescence spectral shifts but not for the fluorescence case where the shifts depend upon the vibrational modes ν_6 and ν_9 in krypton and xenon. To account for this particular effect it seems necessary to introduce another type of interaction resulting from the relative motions of the molecule and the matrix atoms. These *dynamic* interactions are described in the following paragraph.

2. Phonon-Induced Features of the Emission Spectra

From coupling between intra and intermolecular modes results an interaction called "dynamic" (20–22). These intermolecular modes (phonons) are associated with the rigid body motions of the guest and of the host (translation, rotation, or libration). Furthermore when the matrix is molecular the intermolecular modes include internal vibrations of the host (*23*). Both transitions $\tilde{A}^1B_{2u}$–$\tilde{X}^1A_{1g}$ and $\bar{a}^3B_{1u}$–$\tilde{X}^1A_{1g}$ are symmetry forbidden in D_{6h} point group and become allowed by *intramolecular vibronic interactions* with normal modes having respectively the e_{2g}, b_{1g} and the e_{2g}, b_{2g} symmetries (non-totally symmetric modes). These resulting vibronic bands will be coupled predominantly to *totally symmetric* intermolecular modes (*22*). Also, both transitions may become allowed by interaction of *asymmetric intermolecular* modes: the symmetry forbidden 0–0 bands can only be induced by phonons of adequate symmetry (*22*).

(*a*) *Effect on Vibronic Bands*

Although the resolution of our spectra is too low to identify phonon-induced features in such a high density of vibronic bands, these bands are much broader and more red-degraded in krypton (Fig. 3) and xenon (Fig. 5) than in argon [Ref. (*1*), Fig. 5]. This effect must be attributed to a fundamental modification of the phonon activity in krypton and xenon compared to argon. This can be related to the ratio of the host

molecular mass relative to that of the guest. The benzene ($m = 78$) is heavier than the argon ($m = 40$) but lighter than krypton ($m = 83$) and xenon ($m = 131$). The coupling between guest and lattice modes has indeed been shown to depend upon their relative masses (*24*).

(*b*) *Effect on the 0–0 Band*[2]

(*1*) $\tilde{A}^1B_{2u}$–$\tilde{X}^1A_{1g}$ *transition.* The 0–0 band is observed in nitrogen only in emission (*1*) and in absorption Section II.1). From the emission spectrum [Ref. (*1*), Fig. 7] it is clear that the maximum of this band does not coincide with the extrapolated position of the transition origin. This maximum is red-shifted by 100 ± 50 cm^{-1} with respect to the origin. This shift must correspond to the frequency (or to a multiple of it) of the inducing mode, its symmetry being able to remove the restriction. This mode must be specific of the sole nitrogen matrix and could be, for instance, a libration one.

(*2*) $\tilde{a}^3B_{1u}$–$\tilde{X}^1A_{1g}$ *transition.* The 0–0 band is present in the four matrices but with various shapes. These differences certainly reflect distinct forms of coupling between the motions of the guest molecule and those of the lattice. This coupling will vary with the molecule insertion in the lattice. For example this 0–0 band is much more intense in krypton (Fig. 3) and in xenon (Fig. 5) than in argon [Ref. (*1*), Fig. 5] as compared to the other vibronic bands of the spectra. Thus the asymmetric phonons (acting on the 0–0 band) as the totally symmetric ones (acting on vibronic bands) are more active in krypton and xenon than in argon. Also the relative mass between the impurity and the matrix seems to be an important factor on phonon activity.

In nitrogen matrix, as in the case of the $\tilde{A}^1B_{2u}$–$\tilde{X}^1A_{1g}$, an additional interaction must be involved to account for the observed intensity of the 0–0 band [Ref. (*1*), Fig. 3]. Actually this band is more important than in argon [Ref. (*1*), Fig. 5] although nitrogen ($m = 28$) has a smaller mass than argon.

The structure appearing on the phosphorescence 0–0 band in argon [Ref. (*1*), Figs. 5, 6] must be due to the frequencies of the most active inducing modes. These frequencies are comparable for C_6H_6 [Ref. (*1*), Table II) and C_6D_6 [Ref. (*1*), Table III] and are of the order of 50 and 80 cm^{-1}.

3. Phosphorescence–Fluorescence Intensity Ratio

(*a*) *External Heavy Atom Effect (at 6 eV)*

Assuming that the second excited singlet state (reached at 6 eV) relaxes entirely to the $\tilde{A}^1B_{2u}$ state we have calculated the relative values of $k_p = 1/\tau_p^0$, the intrinsic phosphorescence decay constant between the different matrices. In such a case the variation of Φ_p/Φ_F with the environment is attributed to spin–orbit coupling (*25*) with only a weak effect on k_p. The calculations are summarized in Table V. We have assumed that: Φ_p/Φ_F is proportional to I_p/I_F, (I_p and I_F being defined in Section III.3), τ_p (phosphorescence lifetime) is invariant with the excitation energy.[3]

[2] Lewis and Teegarden's treatment [*Phys. Rev.* B8, 3024 (1973)] was used by error in the previous paper [Ref. (*1*)], but their model is valid only for electronically allowed transitions.

[3] We have followed the decay of the phosphorescence after the extinction of the excitation and obtained the following rough values: in N_2, $\tau_p = 15s$ for $E_{exc} = 8.4$ eV at 9 K; in Ar, $\tau_p = 12.5s$ for $E_{exc} = 10$ eV at 15 K; in Ar, $\tau_p = 14s$ for $E_{exc} = 10$ eV at 5 K. These values are similar to those obtained by others [Ref. (*4*)] at lower photon energies.

EXCITATION OF BENZENE

TABLE V

Variation of $k_p = 1/\tau_p^0$ (Intrinsic Phosphorescence Decay Constant) between the Different Matrices if $\tilde{a}^3B_{1u}$ is only populated through $\tilde{A}^1B_{2u}$ for arbitrary values of $\Phi_F(N_2)$

Matrix			N_2	Ar	Kr	Xe
Φ_p/Φ_F	(a)		1	1.5	5.7	26.7
τ_p (s)	(b)		16	16	1	0.07
$(\Phi_p/\Phi_F\tau_p)_X/(\Phi_p/\Phi_F\tau_p)_{N_2}$	(c)		1	1.64	100	6786
$\Phi_F^{-1}-1 = k_{ST}/k_F$	(d)	$\Phi_F(N_2)$ = .2	4	26	52	204
		" .02	50	270	500	2000
$\frac{(\Phi_F^{-1}-1)_X}{(\Phi_F^{-1}-1)_{N_2}} = \frac{(k_{ST})_X}{(k_{ST})_{N_2}}$		" .2	1	6.5	13	51
		" .02	1	5.5	10	41
$(k_p)_X/(k_p)_{N_2}$		" .2	1	0.25	8	133
		" .02	1	0.3	10	165

(a) results from this work at 6 eV

(b) $\tau_p = 1/(k_p + k_T)$, phosphorescence lifetime from Ref (4)
for N_2, the value of CH_4 was taken

(c) $(\Phi_p/\Phi_F\,\tau_p)_X/(\Phi_p/\Phi_F\,\tau_p)_{N_2} = (k_p k_{ST})_X/(k_p k_{ST})_{N_2}$
k_{ST}, intersystem crossing rate constant ($S_1 \rightarrow T_1$)
$k_F = 1/\tau_F^0$ (intrinsic fluorescence decay constant) is assumed invariant with X (matrix)

(d) k_S, internal conversion rate constant from S_1, $k_S \ll k_F + k_{ST}$

Two values of $\Phi_F(N_2)$ have been arbitrarily selected, $\Phi_F(N_2) = 0.2$ (*26*) and 0.02. In both cases there is a very large variation of k_p with the matrix (a factor 500 between Ar and Xe), much too large for the model to be consistent with the experimental results.

(b) Excitation Wavelength Effect

The relative increase of phosphorescence intensity as higher photon energies (Table IV) are used must be related to the occurring of new paths in the processes populating the emitting states. Photoionization with increasing quantum yields could be an obvious candidate above the photoionization threshold. As the threshold of the photoemission is 8.0 ± 0.05 eV (*27*) for the benzene dispersed in argon, photoionization should occur at 8.4 and 10 eV. Assuming that the charge recombination gives one singlet for three triplets, it is possible to estimate from our R experimental values, upper limits to the photoionization quantum yields. They are found varying with the matrix at both wavelengths (by a factor of 100 from nitrogen to xenon, at 8.4 eV). The quantum yield of the photoionization of benzene is unknown in condensed phase [0.47 at 11.8–11.6 eV in gaseous phase (*28*)] but such important variation with the surroundings seems quite improbable.

From the results of the two sets of experiments (variation of R with λ_{exc} and with the matrix) we conclude that the $\tilde{a}^3B_{1u}$ is not only populated from the $\tilde{A}^1B_{2u}$ but from upper singlet and (or) triplet states. This can be explained, at least partly, as a consequence of the theory of the radiationless transitions (*29*): As higher and higher electronic states are involved, higher and higher probabilities of mixing singlet and triplet configurations are obtained. This will lead to an increased probability of populating the triplet manifold at the expense of the singlet manifold as the photon energy is increased. Nonexponential decay of the phosphorescence may be anticipated if the various nonradiative transitions from upper states to the first triplet state $\tilde{a}$ are not too fast processes; we have indeed observed a deviation from the linearity of this decay but not a very much greater one than the experimental errors. If such deviations were confirmed this would be consistent with the proposed interpretation.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors express their appreciation to the following persons who contributed to this work: Jean Deson devised the experimental equipment and assisted in the experimental part of this work; Christiane Lalo assisted in the discussion of the guest–host interactions.

RECEIVED: March 17, 1976

REFERENCES

1. L. HELLNER AND C. VERMEIL, *J. Mol. Spectrosc.*, 60, 71 (1976).
2a. K. DRESSLER, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2, 683–688 (1962).
2b. G. BALDINI, *Phys. Rev.* 128, 1562 (1962).
3. R. B. MERRITHEW, G. V. MARUSAK, AND C. E. BLOUNT, *J. Mol. Spectrosc.* 25, 269 (1968).
4. M. R. WRIGHT, R. P. FROSCH, AND G. W. ROBINSON, *J. Chem. Phys.* 33, 334 (1960).
5. C. E. THOMPSON, *J. Opt. Soc. Amer.* 55, 1184 (1965).
6. Y. DIAMANT, R. M. HEXTER, AND O. SCHNEPP, *J. Mol. Spectrosc.* 18, 158 (1965).
7. P. M. JOHNSON, AND L. ZIEGLER, *J. Chem. Phys.* 56, 2169 (1972).
8. E. R. BERNSTEIN, S. D. COLSON, D. S. TINTI, AND G. W. ROBINSON, *J. Chem. Phys.* 48, 4632 (1968).
9. D. M. HAALAND, AND G. C. NEIMAN, *J. Chem. Phys.* 59, 1013 (1973).

10. G. C. Nieman, *J. Chem. Phys.* 50, 1660; 50, 1674 (1969).
11. T. V. Ivanova, and B. Ya Sveshnikov, *Optics and Spect.* 11, 322 (1961).
12. J. D. Spangler, and H. Sponer, *Spectroschim. Acta* 19, 169 (1963).
13. S. Leach, and R. Lopez-Delgado, *J. Chim. Phys.* 61, 1636 (1964).
14. J. D. Spangler and N. G. Kilmer, *J. Chem. Phys.* 48, 698 (1968).
15. G. S. Kembrovski, V. P. Bobrovich, and A. N. Sevchenko, *Optics and Spect.* 14, 213 (1968).
16. G. W. Robinson, *J. Mol. Spectrosc.* 6, 58 (1961).
17. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids," (*a*) p. 1112, (*b*) p. 1213. Wiley, New York, 1954.
18. McCarty Jr., *J. Chem. Phys.* 52, 4973 (1970).
19. G. W. King and E. H. Pinnington, *J. Mol. Spectrosc.* 15, 394 (1965).
20. E. Boursey and J. Y. Roncin, *J. Mol. Spectrosc.* 55, 31 (1975).
21. H. J. Jodl and R. Bruno, *Phys. Stat. Sol.* (*b*) 67, 191 (1975).
22. K. Dressler, "Proceedings of the 12th European Congress on Molecular Spectroscopy, Strasbourg, France, July, 1975," p. 355. Elsevier, Amsterdam.
23. K. Dressler, O. Oehler, and D. A. Smith, *Phys. Rev. Lett.* 34, 1364 (1975).
24. C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics," 4th ed., p. 190. Wiley, New York, 1971.
25. S. P. McGlynn, T. Azumi, and M. Kinoshita, "Molecular Spectroscopy of the Triplet State." Prentice–Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1969.
26. R. Li and E. C. Lim, *J. Chem. Phys.* 57, 605 (1972).
27. Z. Ophir, B. Raz, J. Jortner, V. Saile, N. Schwentner, E. E. Koch, M. Skibowski, and W. Steinmann, *J. Chem. Phys.* 62, 650 (1975).
28. P. Ausloos and S. G. Lias, *Radiat. Res. Rev.* 1, 75 (1968).
29. G. W. Robinson and R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.* 37, 1962 (1962); 38, 1187 (1963).

Chapitre VI

N° 36. — PHOSPHORESCENCE ET THERMOLUMINESCENCES DE SO_2 DISPERSÉ EN MATRICES RIGIDES PAR EXCITATION DANS L'UV LOINTAIN,

par Christiane Lalo, Lucette Hellner, Jean Deson et Catherine Vermeil.

(Équipe de recherche du CNRS associée à l'ESPCI, 75231 Paris Cedex 05.)

(Manuscrit reçu le 15.9.75.)

SOMMAIRE

L'irradiation dans l'UV lointain de SO_2 dispersé à 5 K en matrices d'argon, d'azote et de CF_4 conduit à la seule émission de phosphorescence de l'état $\tilde{a}^3B_1$ vibrationnellement relaxé de SO_2. Les spectres de phosphorescence, indépendants de l'énergie d'excitation (10,0, 8,4, 6,0, 4,0 eV) se composent essentiellement de la progression du mode ν_2 (déformation angulaire symétrique) comme en phase gazeuse. Ils sont déplacés vers le rouge par rapport à celui obtenu en phase gazeuse. La grandeur de ce déplacement dépend de la polarisabilité de la matrice et, en première approximation, de la différence entre les moments dipolaires des deux états $\tilde{X}$ et $\tilde{a}$ de SO_2.

Des thermoluminescences se produisent lors du réchauffement du dépôt, après cessation de l'excitation photonique, lorsque l'énergie de celle-ci est supérieure à l'énergie de liaison SO — O, mais cependant bien inférieure au potentiel d'ionisation de SO_2 en phase gazeuse. L'intensité de la thermoluminescence comporte plusieurs maxima; on a pu montrer que ces émissions étaient encore la phosphorescence $\tilde{a} \rightarrow \tilde{X}$ de SO_2.

SUMMARY

Phosphorescence from the vibrationally relaxed $\tilde{a}^3B_1$ state of SO_2 is produced by VUV photoexcitation of SO_2 in argon, nitrogen and CF_4 matrices at 5 K. The phosphorescence spectra are independent of the exciting photon energies (10.0, 8.4, 6.0, 4 eV) and are analyzed in terms of a progression in the ν_2 vibrational mode (symmetric bending). The matrix spectra are red shifted relative to gas phase spectra. The shifts depend upon the polarizability of the matrix and the difference between the dipole moments of the $\tilde{a}$ and $\tilde{X}$ states of SO_2.

Thermoluminescences are observed after cessation of the excitation during the warming up of the matrix, for photon energies higher than the SO — O bond energy but much smaller than the gas phase ionization potential. The thermoluminescence intensities show different maxima; their spectra are again that of the $\tilde{a} \rightarrow \tilde{X}$ phosphorescence emission.

Introduction.

La phosphorescence de SO_2 ($\tilde{a}^3B_1 \rightarrow \tilde{X}^1A_1$) dispersé en matrices rigides a été observée par B. Meyer [1, 2] lors d'irradiations photoniques dans l'UV proche. Cette émission (dix bandes de 380 à 500 nm) n'est accompagnée d'aucune émission de fluorescence contrairement aux résultats obtenus en phase gazeuse [3, 4]; la durée de vie de la phosphorescence est en outre de 10 ms pour 0,1 ms en phase gazeuse [5]. A ces énergies, inférieures au seuil thermodynamique [6] de dissociation de la molécule (5,5 ± 0,1 eV soit 225 nm), l'excitation peuple les deux premiers états singulets de SO_2 et l'interaction avec le réseau cristallin favorise le passage inter-système.

L'irradiation aux rayons X de SO_2 dispersé en matrices conduirait également à la phosphorescence du premier état triplet de SO_2 [7]; le peuplement de cet état pouvant provenir de transitions non radiatives à partir d'états électroniques variés, ionisés et (ou) neutres, une étape de séparation des charges et de migration des électrons est alors invoquée pour expliquer la dissipation dans le milieu de l'énergie électronique.

Nous nous sommes proposés de relier ces deux types d'expériences en étudiant les émissions lumineuses produites par l'irradiation de SO_2 dispersé en matrices rigides par des photons d'énergies inférieures au potentiel d'ionisation de la molécule en phase gazeuse ($PI_g = 12{,}24$ eV) [8]. Les émissions observées sont de deux types : des luminescences se produisent pendant l'irradiation des échantillons, et des thermoluminescences lors du réchauffement du dépôt après extinction de l'excitation photonique. Mais avant de décrire nos propres observations, rappelons brièvement quelques résultats antérieurs.

Spectroscopie d'absorption.

On a mesuré par absorption infrarouge de SO_2 dispersé dans différentes matrices atomiques ou moléculaires des différences par rapport à la phase gazeuse allant de 5 à 50 cm^{-1} sur les trois fréquences de vibration [élongation symétrique $\nu_1(a_1)$, déformation angulaire symétrique $\nu_2(a_1)$ et élongation antisymétrique $\nu_3(b_1)$] [9-11]. Dans le cas de la matrice d'argon, Perchard [9] observe un dédoublement des trois modes de vibration. Les valeurs mesurées par cet auteur sont portées sur le tableau I.

Le spectre d'absorption de SO_2 en matrices de xénon et de krypton n'a été étudié qu'entre 230 et 350 nm [1, 12]. Par rapport au spectre observé en phase gazeuse, les déplacements [1] des bandes d'absorption correspondant aux trois premiers

niveaux singulets de SO_2 sont négligeables. Dans l'ultraviolet lointain, en phase gazeuse, on a pu attribuer certaines transitions à des états de Rydberg ([8]); on peut s'attendre à ce que ces transitions soient modifiées en matrices ([13-18]).

Phosphorescence de SO_2 en phase gazeuse.

La phosphorescence de SO_2 a été observée en phase gazeuse par excitation directe du premier état triplet avec une émission laser à 382,8 nm ([19]). De nombreuses études ([3, 4, 20]) concernent les luminescences dues à l'excitation photonique des deux premiers états singulets. La fluorescence de SO_2 n'est accompagnée de la phosphorescence qu'à des pressions de SO_2 supérieures à 10^{-2} torr et le rapport du rendement de phosphorescence par rapport au rendement de fluorescence croît avec la pression, soit de SO_2 lui-même, soit d'autres gaz « inertes ».

Dans un article précédent ([21]) nous avons montré qu'à 10 eV la photodissociation en phase gazeuse est accompagnée d'une émission de phosphorescence à partir du premier état triplet; cette émission ne serait pas due à une recombinaison des fragments mais bien à une suite de processus intramoléculaires.

Phosphorescence de SO_2 en matrices.

Les bandes de la phosphorescence consécutive à l'irradiation dans l'UV proche de SO_2 dispersé en matrices ont été attribuées ([1]) à des combinaisons des modes de vibrations ν_1 et ν_2 de l'état fondamental; comme en phase gazeuse, ν_3 n'est pas observé. Sur le tableau I sont reportées les valeurs des fréquences des modes de vibrations ν_1 et ν_2 dans différentes matrices ainsi qu'en phase gazeuse et les valeurs de l'énergie T_{0-0} de la transition sur le tableau III.

TABLEAU I

Fréquences des modes de vibrations ν_1, ν_2 et ν_3 de $SO_2(\tilde{X}^1A_1)$ en phase gazeuse et en matrice.

Milieu	ν_1 cm^{-1}	ν_2 cm^{-1}	ν_3 cm^{-1}	Réf.
Gaz	1 125	513	1 370	([3]) fluorescence-phosphorescence
Matrice d'azote	1 068	471		([1]) phosphorescence
Matrice d'argon	1 110	544		
Matrice d'azote	1 152,5	521,4	1 351,5	([9]) absorption IR
Matrice d'argon raies S	1 152,2	519,5	1 355,0	
Matrice d'argon raies M	1 147,1	517,2	1 351,1	
Matrice d'azote		540		ce travail
Matrice de néon		560		
Matrice d'argon (série I)	1 145	515		
Matrice de CF_4	1 160	520		

TABLEAU II

Maxima des bandes de la phosphorescence de SO_2 dans différentes matrices (cm^{-1}).

Attribution ν_1 ν_2 ν_3	N_2	Ne	A		CF_4		
			I	II	I	II	III
0- 0-0	25 470	25 710	25 530	25 400	25 650	25 600	25 590
0- 1-0	24 960	25 190	25 020	24 890	25 140	25 090	25 080
1- 0-0			24 380	24 290	24 500	24 450	24 430
0- 2-0	24 370	24 570	24 490		24 650	24 550	24 540
1- 1-0			23 870	23 770	23 990	23 950	23 910
0- 3-0	23 880	23 920	23 980		24 100	24 040	24 030
1- 2-0			23 350	23 180			
0- 4-0	23 250	23 360					23 420
2- 1-0			22 730	22 640			
0- 5-0	22 730	22 990					22 830
0- 6-0	22 150	22 320		22 110			22 270
0- 7-0	21 630	21 790		21 570			21 690
0- 8-0	21 050	21 230		21 010			21 180
0- 9-0			20 580	20 450			20 620
0-10-0				19 860			
0-11-0				19 360			

TABLEAU III

Valeur de l'énergie T_{0-0} de la transition $\tilde{a}^3B_1 \rightarrow \tilde{X}^1A_1$.

Conditions expérimentales	T (cm^{-1}) 0-0	ΔT sol-gaz 0-0	Réf.
Phase gazeuse	25 727		(3)
Matrice d'azote	25 309	— 418	
Matrice d'argon	25 375	— 352	(1)
Matrice d'azote	25 470	— 260	
Matrice de néon	25 710	— 20	
Matrice d'argon I	25 530	— 200	
Matrice d'argon II	25 400	— 330	ce travail
Matrice de CF_4 I	25 650	— 80	
Matrice de CF_4 II	25 600	— 130	
Matrice de CF_4 III	25 590	— 140	

Conditions expérimentales.

Le système expérimental utilisé ([22]) (fig. 1) est un cryostat (Air Liquide) à évaporation continue d'hélium liquide. Une résistance chauffante bobinée autour de l'échangeur permet de faire varier la température du porte-échantillon. Une sonde de carbone placée à l'extrémité du porte-échantillon permet de mesurer la température entre 30 et 4 K. Sur ce cryostat se raccordent le système de pompage et d'introduction des gaz composant la matrice, les lampes d'irradiation et le système d'analyse optique.

Des mélanges préparés à l'avance contenant 0,3 % de SO_2 dans le gaz choisi comme matrice (argon, azote, CF_4 ou néon) sont déposés sur une fenêtre en saphir.

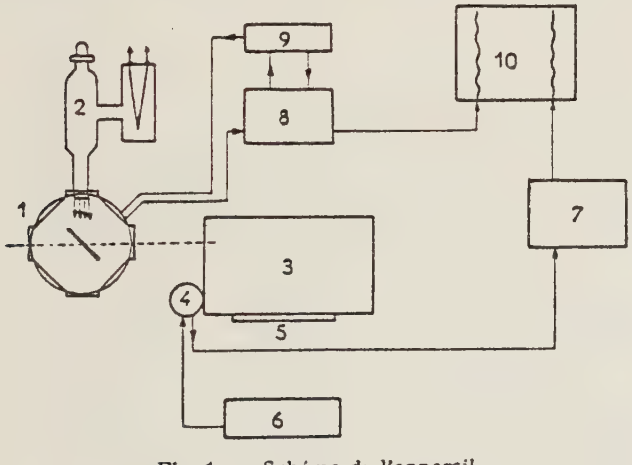


Fig. 1. — Schéma de l'appareil.

1. Cryostat.
2. Lampe VUV.
3. Monochromateur.
4. Photomultiplicateur (PM).
5. Plaque photo.
6. Alimentation PM.
7. Amplificateur de courant.
8. Circuit thermomètre.
9. Chauffage cryostat.
10. Enregistreur.

Les gaz utilisés proviennent de la société Air Liquide, néon (> 99,99 %), argon (> 99,995 %), azote (> 99,998 %) ou de la société Air Gaz SO_2 (> 99,975 %), CF_4 (> 99,7 %). La société Air Liquide nous a fourni un mélange SO_2: A à une concentration de 0,28 ± 0,015 %. Des dépôts de 0,6 millimoles totales réparties sur une épaisseur de l'ordre de 50 μ sont soumis à l'irradiation dans l'UV lointain. Les conditions de concentration et la vitesse de dépôt, 0,12 millimole/minute, ont été choisies de façon à éviter la formation de dimères de SO_2 ([23]).

Ce dépôt est irradié par des lampes émettant les raies de résonance des gaz rares : A (104,8-106,7 nm), Kr (116,5-123,6 nm), Xe (147,0 nm). Elles ont été décrites dans un article précédent ([21]). Un filtre interférentiel centré à 123,6 nm (Seavom) a été utilisé dans le cas de la lampe à krypton de manière à éliminer les raies d'émission dans le visible de celle-ci ([21]). On a utilisé aussi pour l'irradiation une lampe à iode à 206,2 nm. La lampe, remplie d'un mélange d'iode et d'argon, est munie d'un filtre interférentiel (Seavom) centré à cette longueur d'onde. Une série d'irradiations a en outre été effectuée dans un domaine spectral compris entre 280 et 250 nm grâce à une lampe remplie d'un mélange de mercure et d'hélium et munie d'un filtre (UG 11 Seavom); l'intensité de son émission est maximum à $\lambda \simeq 300$ nm. L'actinométrie de ces lampes n'a pu être faite *in situ*; cependant les cinq lampes utilisées peuvent être classées dans l'ordre suivant d'intensité décroissante :

$$I_2 \simeq Hg > Xe > Kr > A.$$

Le système d'analyse optique est un monochromateur à réseau HRP Jobin et Yvon aligné sur un axe faisant un angle de 90° avec l'axe des lampes; deux réseaux « plans par réflexion » blazés respectivement à 250 et 500 nm ont été utilisés. Le signal lumineux est reçu par un photomultiplicateur à photocathode S 5 (R 212 UH Hamamatsu) sensible dans un domaine spectral compris entre 200 et 600 nm. Les courants électriques qu'il transmet, sont amplifiés d'un facteur 10^{10} (picoampèremètre Lemouzy-Tekelec) avant d'être enregistrés (Sefram-Geperac).

Dans le cas des luminescences se produisant en cours d'irradiation, qui sont des phénomènes continus dans le temps, le dispositif permet d'enregistrer le spectre des émissions. Dans le cas des thermoluminescences après irradiation qui sont des phénomènes temporaires, deux types d'études ont été effectués :

— l'intensité globale de l'émission est mesurée au cours du réchauffement en plaçant le monochromateur à l'ordre zéro;

— lorsque l'émission de thermoluminescence est suffisamment intense, une partie du spectre d'émission est photographiée sur des plaques polaroïd 3 000 A.S.A.

Résultats et discussion.

A. — *Luminescence lors des irradiations.*

1. *Observations.*

Quelle que soit l'énergie de l'excitation photonique, la seule émission observée est *la phospho-*

rescence du niveau zéro de l'état ($\tilde{a}^3B_1$) *de* SO_2; aucune émission provenant de la fluorescence du premier état excité singulet de SO_2 n'est observée. Si dans le cas d'irradiations à 10 eV on a observé en phase gazeuse l'émission du radical SO ($A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$) ([21]) cette émission n'est pas observée en matrice.

a) Spectre de la phosphorescence de SO_2.

La phosphorescence de SO_2 se compose d'une dizaine de bandes dont les caractéristiques dépendent de la matrice (fig. 2). Comme en phase gazeuse, le mode de vibration ν_3 n'est jamais actif (tableau II).

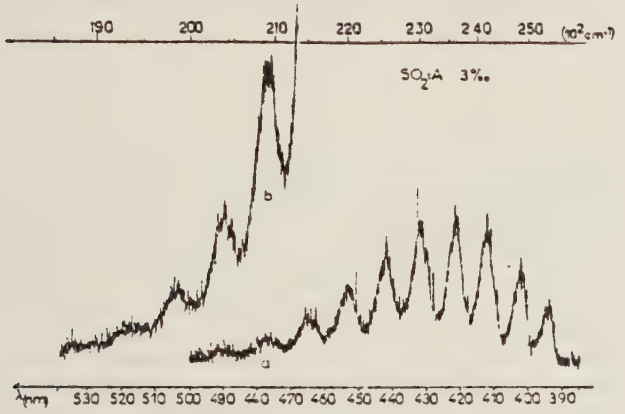


Fig. 2. — Spectre de phosphorescence de SO_2 en matrice d'argon.
a et *b* ouvertures différentes des fentes du monochromateur.

En matrices d'azote et de néon, les bandes ne présentent pas de structure et peuvent être attribuées à une seule progression dans la fréquence ν_2. La résolution du spectre (erreur de $\pm$ 25 cm^{-1} sur la détermination des maxima) est insuffisante pour mettre en cause ou éliminer la participation du mode de vibration ν_1 dans les spectres obtenus. Les résultats en matrice de néon sont entachés d'une grande incertitude par suite des difficultés de dépôt de l'échantillon; ils n'ont pas été retenus dans la discussion.

En matrice d'argon, les bandes présentent des structures; on peut observer notamment un dédoublement de la progression en ν_2. La moins intense des deux séries (série I) est décalée de 150 $\pm$ 50 cm^{-1} vers le bleu par rapport à la série II. Certaines bandes présentent par ailleurs des « épaulements » probablement dus à l'activité plus faible du mode de vibration ν_1 observable en série I.

En matrice de CF_4, trois séries de bandes peuvent être identifiées, représentant chacune une progression du mode ν_2. La série III est la plus intense; les séries II et I sont décalées respectivement de 20 $\pm$ 10 et de 70 $\pm$ 10 cm^{-1} vers le bleu par rapport à la série III. Par ailleurs d'autres structures peuvent être attribuées à des progressions concernant le mode de vibration ν_1. On observe alors, à nouveau, trois séries de progression en ν_1. On peut comparer l'aspect des spectres obtenus dans les différentes matrices sur la figure 3.

On a reporté sur le tableau III la valeur des déplacements de la bande 0-0-0 par rapport à la phase gazeuse pour chaque série identifiée dans les différentes matrices :

$$\Delta T_{0-0} = T_{0-0}\,(\text{solide}) - T_{0-0}\,(\text{gaz})$$

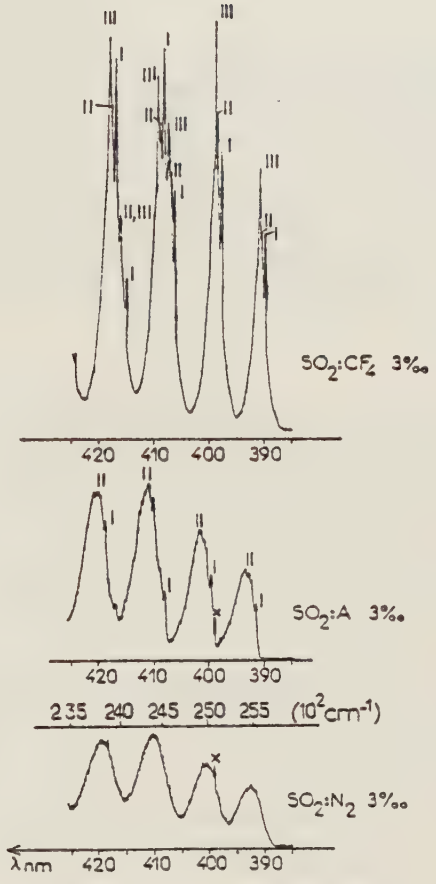


Fig. 3. — Comparaison des 4 premières bandes de phosphorescence en matrice d'azote, d'argon et de CF_4. × raie de lampe non filtrée.

On constate dans chaque cas un *déplacement vers le rouge*. Sur le tableau I sont reportées les valeurs des fréquences de vibrations ν_1 et ν_2 dans chaque matrice déduites de nos mesures avec une indétermination de $\pm$ 50 cm^{-1}.

La distribution de l'intensité des bandes de phosphorescence en matrice d'argon est comparée (tableau IV) à celle obtenue par Mettee ([20]) en phase gazeuse (5.10^{-1} torr). Dans ce dernier cas la déter-

TABLEAU IV

Intensité relative des bandes de phosphorescence.

Attribution	Matrice d'argon I_R		Phase gazeuse (*a*) I_R
	(2 500 Å)	(5 000 Å)	
0-0-0	0,62	0,31	0,57
0-1-0	0,84	0,54	0,89
0-2-0	1	0,87	1
0-3-0	0,95	1	1
0-4-0	0,73	1	0,64
0-5-0	0,50	0,77	0,57
0-6-0	0,29	0,55	0,32

(*a*) Réf. ([20]).

mination est approximative puisque l'émission de fluorescence se superpose à la phosphorescence, mais on a un bon accord entre les deux distributions.

b) Influence du temps d'irradiation.

L'intensité de la phosphorescence décroît au cours du temps t d'irradiation selon une loi du type $\log I = \log I_0 - at$; si I est l'intensité au temps t de la bande 0-1-0 de la série II dans l'argon, la valeur du coefficient a en min^{-1} est de 2,8 à 4 eV; 12,5 à 8,4 eV et de 28 à 10 eV. On a vérifié que les intensités des raies d'émission des lampes dans l'UV lointain restent constantes pendant cette étude.

c) Influence de la température.

On constate que la phosphorescence est d'autant plus intense que la température de la matrice est basse. Néanmoins une étude précise de ce phénomène est difficile puisque l'effet du temps d'irradiation se superpose à l'effet de température. On peut en outre remarquer que l'intensité de l'émission décroît de 30 % lorsqu'on fait subir à l'échantillon un réchauffement jusqu'à 20 K suivi d'un refroidissement jusqu'à la température initiale de 5 K. Un tel effet n'est plus observé si on renouvelle le recuit. L'étude de l'effet de température sur l'intensité de la phosphorescence en matrice d'argon montre que la série I de plus faible intensité disparaît lorsqu'on effectue l'irradiation à 20 K. Elle réapparaît cependant si on irradie à nouveau le même dépôt après l'avoir refroidi à 5 K (fig. 4).

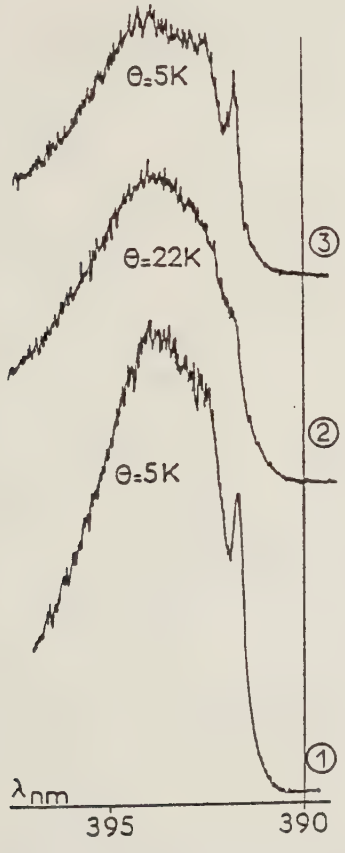


Fig. 4. — Étude du dédoublement de la bande 0-0-0 dans l'argon en fonction de la température.

2. *Interprétation.*

Quelle que soit l'énergie d'excitation, qu'elle corresponde en phase gazeuse à des états électroniques liés ou prédissociés, neutres ou ionisés, on observe toujours en matrices la phosphorescence $\tilde{a} \rightarrow \tilde{X}$ de SO_2. Trois aspects de cette phosphorescence isotherme méritent discussion: le ou les mécanismes assurant le peuplement de l'état $\tilde{a}(^3B_1)$; la distribution d'intensité de l'émission et la valeur des fréquences des modes actifs; les déplacements vers le rouge de l'origine de la transition.

a) Peuplement de l'état $\tilde{a}^3B_1$.

Lorsque l'énergie des photons augmente, on constate d'une part que l'intensité de la phosphorescence augmente et, d'autre part, qu'elle diminue plus vite au cours de l'irradiation. Cette diminution peut certes s'interpréter par une photodissociation (en $S + O_2$ et (ou) en $SO + O$), problème qui sera discuté en relation avec les thermoluminescences au paragraphe B 2. Cependant l'ensemble des résultats concernant la phosphorescence isotherme ne peut s'expliquer par une photodissociation suivie d'une recombinaison des photofragments dans la cage. Comme par ailleurs une photoionisation suivie d'une recombinaison d'espèces chargées est elle aussi très peu vraisemblable, il s'ensuit que des transitions non radiatives permettent la relaxation de *divers* états électroniques du système SO_2-matrice. Ces processus de relaxation électronique sont d'autant plus efficaces que la température du solide est plus basse.

b) Spectroscopie de l'émission.

L'interaction avec la matrice ne modifie pas considérablement les courbes d'énergie potentielle des deux états $\tilde{a}$ et $\tilde{X}$, qu'on considère la distribution de l'intensité dans les différentes bandes de vibration ou la valeur des fréquences des modes actifs. Les valeurs de ν_1 et de ν_2 déduites de nos spectres sont en meilleur accord avec les résultats de Perchard ([9]) qu'avec ceux de Meyer ([1]) et comparables à celles de la phase gazeuse (tableau I). Par ailleurs, la précision de nos mesures ne permet pas de savoir s'il existe une relation entre le dédoublement observé par Perchard dans l'argon et l'existence de deux séries de bandes de phosphorescence dans cette même matrice lorsqu'elle est irradiée à une température inférieure à 20 K. Ces deux séries proviennent soit de différentes orientations de la molécule dans le site d'insertion, soit d'une interaction avec les phonons du réseau cristallin; la série I dont on constate la disparition réversible à partir de 20 K correspondrait alors à une transition sans phonon.

c) Déplacements de l'origine de la transition.

L'interaction avec la matrice peut se décrire par un potentiel de Lennard-Jones auquel il convient d'ajouter un terme correspondant aux forces dipole-dipole induit dans le cas d'une molécule polaire ([24a]). Les déplacements mesurés ΔT_{0-0} correspondent en première approximation à la différence d'interaction avec la matrice entre les deux états $\tilde{a}$ et $\tilde{X}$ de SO_2 concernés.

TABLEAU V

Étude de la relation entre ΔT_{0-0}, la polarisabilité de la matrice et la distance d'interaction σ_{AM} ou σ_A.

Matrice	ΔT_{0-0} cm^{-1}	α_A $cm^3.10^{24}$	ρ_i Å	ρ_s Å	σ_{AM} Å	$\Delta T_{0-0}.\sigma^6_{AM}.\alpha_A^{-1}$ erg.cm³	σ_A Å	$\Delta T_{0-0}.\sigma^6_A.\alpha_A^{-1}$ erg.cm³	μ (a) debye
Ar									
Série II	330	1,64	1,89	4,08	3,72	120.10^{-36}	3,42	67.10^{-36}	2,68
Série I	200					64.10^{-36}		40.10^{-36}	2,31
N_2	260	1,76	1,99	4,34	3,85	102.10^{-36}	3,68	76.10^{-36}	2,75
CF_4									
Série III	140	4,0		4,60	4,36	46.10^{-36}	4,70	72.10^{-36}	2,74
Série II	130					42.10^{-36}		66.10^{-36}	2,65
Série I	80					24.10^{-36}		40.10^{-36}	2,31

(a) $\mu_{debye} = \left(\frac{\Delta T_{0-0}.\sigma^6_A.\alpha_A^{-1}}{14,4} + 1,6^2\right)^{1/2}$.

On a :

$$\Delta T_{0-0} = \Delta_{\tilde{a},\tilde{X}} \left\{ 4\varepsilon_{AM} \left[\left(\frac{\sigma_{AM}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AM}}{r}\right)^{6} \right] - \frac{\alpha_A \mu^2_M}{r^6} \right\}$$

r est la distance d'interaction, σ_{AM} le diamètre d'interaction de la molécule M et de la matrice A, ε_{AM} la profondeur du puits de potentiel, α_A la polarisabilité de la matrice et μ_M le moment dipolaire de M. Le diamètre de Lennard-Jones σ_M de $SO_2(\tilde{X})$ est de 4,026 Å ([24b]). Les dimensions des états $\tilde{X}$ et $\tilde{a}$ de SO_2 sont respectivement de 119,3° et de 126,5° pour l'angle OSO, de 1,4308 Å et de 1,494 Å pour la distance O-S ([25, 26]). La transition $\tilde{a} \rightarrow \tilde{X}$ s'accompagne ainsi d'une déformation relativement faible de la molécule.

Nous avons dans un premier calcul négligé la différence sur σ_{AM} et sur ε_{AM} entre l'état $\tilde{a}$ et l'état $\tilde{X}$ pour calculer, à partir de ΔT_{0-0}, la différence entre les carrés des moments dipolaires des deux états de SO_2. Les résultats sont portés sur le tableau V pour deux valeurs de r : σ_{AM}, diamètre de Lennard-Jones du couple A-M et σ_A diamètre de Lennard-Jones de la matrice. On a aussi porté dans le tableau les valeurs des sites interstitiels ρ_i et substitutionnels ρ_s des différents réseaux ([27, 28, 16]). Il apparaît que SO_2 peut occuper un site de substitution mais non un site interstitiel et, d'autre part, que $(\Delta T_{0-0}.\sigma^6_A.\alpha_A^{-1})$ est bien indépendant de la matrice, ce qui justifie dans une certaine mesure nos hypothèses.

Pour calculer le moment dipolaire de l'état excité, on a admis que SO_2 était en interaction avec ses 12 plus proches voisins ($n = 14,4$) ([29]) sans considération de facteurs d'orientation bien que les 3 valeurs obtenues dans le cas de la matrice de CF_4 correspondent probablement à trois orientations différentes de SO_2 dans un site de substitution. On obtient ainsi pour SO_2 triplet un moment dipolaire d'environ 2,5 debye, plus grand que celui de l'état fondamental qui est selon ([24c]) de 1,6 debye. Si les déplacements vers le rouge témoignent de forces attractives soluté-solvant plus grandes dans l'état triplet que dans l'état fondamental, le moment dipolaire de SO_2 est nécessairement plus grand dans l'état $\tilde{a}$ que dans l'état $\tilde{X}$. Notre calcul se trouve donc en désaccord avec un calcul LCAO-SCF effectué par J. Baudet avec une base d'orbitales STO-4 G. Elle obtient en effet 1,79 D pour SO_2 $\tilde{X}$ et 0,10 D pour SO_2 triplet traité par la théorie SCF-UHF. Une étude de la phosphorescence de SO_2 dans d'autres matrices est en cours afin de rechercher un modèle d'interaction moins rudimentaire que celui utilisé ici.

B. — *Thermoluminescences après irradiation.*

1. *Résultats expérimentaux.*

Alors qu'aucune émission lumineuse n'est observée dans la matrice lorsqu'on éteint la lampe d'excitation, on peut provoquer des luminescences observables à l'œil nu en réchauffant l'échantillon de quelques degrés K après irradiation par les lampes à iode, xénon et krypton correspondant à des énergies comprises entre 6 et 10,6 eV. Elles ne sont pas observées lorsque l'irradiation est effectuée avec la lampe à mercure soit à une énergie voisine de 4 eV. La distribution de ces émissions en fonction de la température de la matrice est propre à l'énergie d'excitation et dépend de la matrice choisie. Chaque fois qu'il a été possible d'en prendre le spectre, on a observé qu'elles étaient dues à la phosphorescence de SO_2. L'étude concerne surtout lesmatrices d'argon et d'azote. Dans les deux cas, des thermoluminescences Th_1 sont observées lors d'irradiations avec les lampes à iode, xénon et krypton; d'autres thermoluminescences, Th_2, ne sont observées qu'avec les lampes à xénon et krypton. Ces émissions sont parfaitement reproductibles.

a) Matrice d'argon.

La distribution des émissions en fonction de la température est représentée sur la figure 5.

Les thermoluminescences Th_1 sont observées en dessous de 20 K; elles comportent deux maxima d'intensité, l'un vers 9 K, l'autre 10 fois plus intense à 14 K. La photographie de ces deux émissions présente les bandes caractéristiques de la phosphorescence du niveau zéro de l'état triplet ($\tilde{a}^3B_1$) de

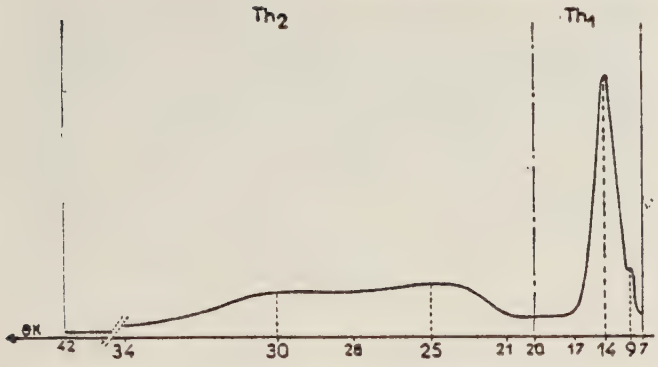


Fig. 5. — Distribution des thermoluminescences en fonction de la température en matrice d'argon.

SO_2 vers les différents niveaux vibrationnels de l'état fondamental. Comme on peut le constater sur la figure 6, la thermoluminescence se produisant vers 14 K est identique à la phosphorescence observée durant l'irradiation; l'émission observée vers 9 K présente un spectre décalé de $\Delta E = 100 \pm 50$ cm^{-1} vers le bleu par rapport à celui de l'émission se produisant à 14 K (fig. 7). Ce déplacement ΔE est comparable à celui que présentent entre elles les deux séries de bandes I et II de la phosphorescence observée pendant l'irradiation. *Les thermoluminescences* Th_2 se produisent après des irradiations à 8,4 et 10 eV lorsque la température croît de 20 à 40 K; elles présentent 2 maxima, l'un vers 25 K, l'autre vers 30 K. Le spectre de la figure 8 montre que Th_2 est aussi due à la phosphorescence de SO_2. Le rapport des intensités $I(Th_2)/I(Th_1)$ croît avec l'énergie d'excitation; il est voisin de 1 à 10 eV.

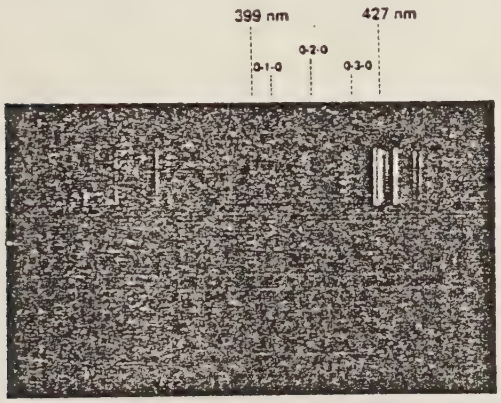


Fig. 6. — Comparaison de l'émission de thermoluminescence à la phosphorescence observée en cours d'irradiation à 10 eV en matrice d'argon.

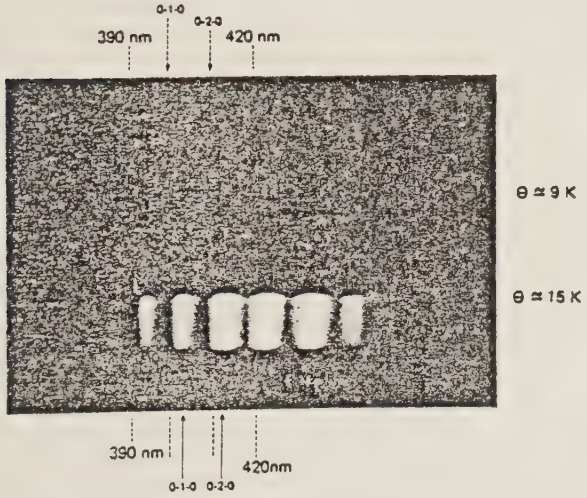


Fig. 7. — Décalage du spectre d'émission des thermoluminescences Th_1 à 9 K et 15 K après des irradiations à 8,4 eV.

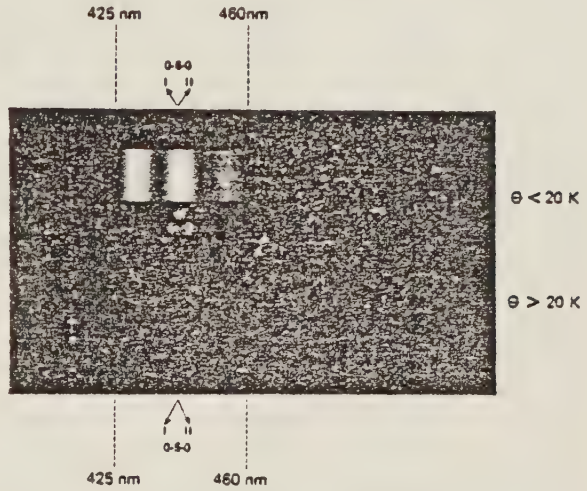


Fig. 8. — Spectre d'émission des thermoluminescences Th_1 et Th_2 après des irradiations à 8,4 eV en matrice d'argon.

b) Matrice d'azote.

Les thermoluminescences Th_1 présentent 3 maxima d'intensité à 7, 13 et 18 K. L'émission Th_2, qui n'est ici observée qu'après des irradiations à 10 eV, présente un seul maximum d'intensité à 25 K (fig. 9);

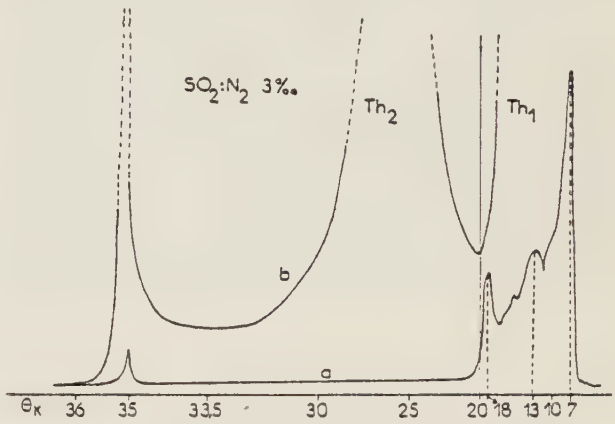


Fig. 9. — Distribution des thermoluminescences en fonction de la température en matrice d'azote.

a) $E_{exc} = 6$ et 8,5 eV.
b) $E_{exc} = 10$ eV.

l'analyse spectrale de ces émissions montre qu'on observe encore la phosphorescence de SO_2. Quelle que soit l'énergie d'excitation, quelle que soit la vitesse du réchauffement, une émission brève et faible apparaît lorsque la matrice atteint 35 K ± 1. Son intensité relative par rapport aux thermoluminescences Th_1 qui sont les plus intenses est de 0,03 ± 0,01. Cette température de 35 K corres-

pond à un changement de phase de la matrice d'azote ([30-31]). La reproductibilité de ces thermoluminescences a été constatée par des irradiations (avec la lampe à xénon) du même échantillon à 8 K, puis à 10 K, puis de nouveau à 8 K (fig. 10). On constate qu'après irradiation à 10 K, seuls sont observés les maxima de thermoluminescence à 13 et 17 K. Si on soumet ensuite l'échantillon à une nouvelle irradiation à 8 K, on retrouve lors du réchauffement une distribution des thermoluminescences analogue à la première.

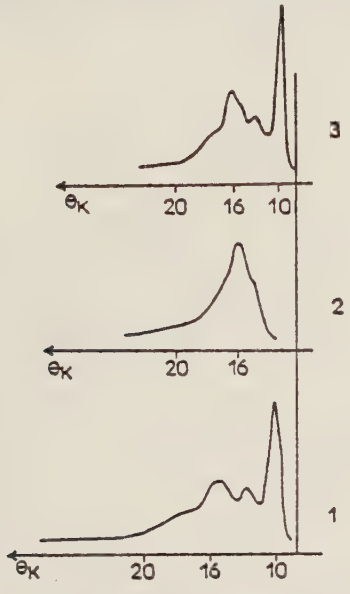


Fig. 10. — Distribution des thermoluminescences Th_1 en fonction de la température en matrice d'azote.

(1) Irradiation à θ = 8 K.
(2) Irradiation à θ = 10 K.
(3) Irradiation à θ = 8 K.

2. *Discussion.*

Nous n'avons pu observer de thermoluminescences que lorsque la matrice est irradiée avec des photons d'énergie supérieure au seuil de dissociation de SO_2 qui est de 5,5 eV pour la dissociation en SO + O et de 5,7 eV pour celle en S + O_2 ([21]). On peut donc *à priori* les attribuer à des réactions de chimiluminescence par recombinaison de photofragments. On sait en effet que des composés dont les produits de dissociation comportent une molécule stable sont photolysables en matrices ([32]). Dans le cas présent, la dissociation en S + O_2 serait plus probable, par suite de la formation d'une molécule d'oxygène. Ceci pourrait expliquer qu'on n'observe pas ici l'émission du radical SO($A^3\Pi$) observée en phase gazeuse lors d'irradiation de SO_2 à 10,6 eV ([21]). On peut donc admettre que l'excitation photonique de SO_2 s'accompagne d'une déformation du site par échauffement local et d'une séparation des deux fragments dans le site déformé. Une recombinaison dans la cage peut alors s'effectuer lors du réchauffement. Bien que les dimensions de la maille cristalline de l'argon et de l'azote varient de moins de 1 % entre 4 et 20 K ([33]), on est tenté d'interpréter par ce mécanisme les thermoluminescences Th_1 qui se produisent lors d'irradiations à 6 eV. Les émissions dans l'argon se produisant à 9 et 14 K qui présentent un spectre décalé de 100 cm^{-1}, pourraient alors correspondre aux deux types de recombinaison dans la cage, SO + O et S + O_2.

L'interprétation des thermoluminescences Th_2 à des températures supérieures à 20 K, par des recombinaisons de fragments ayant diffusé hors de la cage, est discutable du fait que ces fragments ont des poids atomiques élevés. En outre, une émission provenant de la recombinaison $S(^3P) + S(^1D) \rightarrow S_2(^3\Sigma^-_u)$ devrait être observée en matrice comme elle l'a été en phase gazeuse ([21]). Aux énergies élevées responsables des thermoluminescences Th_2, il est possible d'envisager des mécanismes de transfert excitonique d'énergie. On sait en effet ([28, 34]) qu'il existe, dans un cristal de gaz rare, au-dessous de la bande de conduction, des niveaux d'excitons où le trou créé par l'excitation dans la bande de valence reste couplé avec l'électron par des forces coulombiennes ([35]). Le dopage de ces cristaux par une impureté crée des niveaux localisés dans la bande interdite qui sont vides en l'absence d'excitation mais peuvent conduire lors de celle-ci à de nouveaux systèmes d'excitons. La formation de ces excitons ([36]) correspond à un éloignement à grande distance de l'électron optique du cœur de l'impureté (par exemple, orbitale de Rydberg). L'insertion de l'impureté dans les cristaux crée en outre des niveaux liés à la déformation du réseau qui sont des niveaux pièges capables d'assurer la séparation des charges dont la paire constitue l'exciton. Quand l'impureté a une forte affinité électronique [affinité électronique de SO_2 1,14 ± 0,15 eV ([37])], l'électron est piégé, et sera libéré par apport d'énergie thermique; son retour vers le cœur de l'impureté correspond à une recombinaison de charges qui favorise l'excitation électronique de l'état triplet de l'impureté.

Ces thermoluminescences Th_2 apparaissent pour des énergies proches du potentiel d'ionisation; elles peuvent provenir de l'excitation de transitions électroniques de type Rydberg impliquant un diamètre d'orbitale suffisamment grand pour provoquer la formation d'une onde excitonique et le piégage de charges précédemment décrit. Si on relie les pics de thermoluminescence à la profondeur des pièges, celle-ci serait de l'ordre de quelques centièmes d'eV.

La phosphorescence isotherme observée en cours d'irradiation aux fréquences les plus élevées peut elle aussi relever en partie du mécanisme précédent dans la mesure où l'excitation conduirait à des états électroniques de type Rydberg; il suffirait alors d'admettre l'existence de pièges peu profonds dont l'électron se libérerait par effet tunnel.

Conclusion.

Les phénomènes observés lorsque SO_2 dispersé en matrices est irradié à basse température par des photons d'énergie très variée sont relativement uniformes et il paraissait tentant *à priori* de les expliquer par une relaxation électronique très rapide de niveaux excités, quels qu'ils soient, vers le premier triplet. On est cependant conduit à penser que cette uniformité n'est qu'apparente; l'étude des thermoluminescences permet en particulier de distinguer plusieurs processus susceptibles de conduire tous, *in fine*, au peuplement de l'état triplet. L'importance relative de ces processus varie avec l'énergie des photons d'excitation. Cette variation modifie

le rendement de la phosphorescence isotherme en fonction des conditions expérimentales (nature et température de la matrice, énergie d'excitation, temps d'irradiation) et induit d'autre part les divers types de thermoluminescence décrits précédemment.

Remerciements.

Les auteurs remercient J. Fournier qui a introduit ce type d'étude au laboratoire, ainsi que K. Dressler et J. Y. Roncin pour leurs fructueuses suggestions.

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. F. Phillips, J. J. Smith et B. Meyer. — *J. Mol. Spectrosc.*, 1969, **29**, 230.
(2) B. Meyer, L. F. Phillips et J. J. Smith. — *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1968, **61**, 7.
(3) K. F. Greenough et A. B. F. Duncan. — *J. amer. chem. Soc.*, 1961, **83**, 555.
(4) S. J. Strickler et D. B. Howell. — *J. chem. Phys.*, 1968, **49**, 1947.
(5) John G. Conway, B. Meyer, J. J. Smith et L. J. Williamson. — *J. chem. Phys.*, 1969, **51**, 1671.
(6) H. Okabe. — *J. amer. chem. Soc.*, 1971, **93**, 7095.
(7) B. Meyer. — *Low temperature spectroscopy*, Elsevier, New York, 1971.
(8) D. Golomb, K. Watanabe et F. F. Marmo. — *J. chem. Phys.*, 1962, **36**, n° 4, 958.
(9) D. Maillard, M. Allavena et J. P. Perchard. — *Spectrochim. Acta*, 1975, **31** A, 1523.
(10) J. W. Hastie, R. Hauge et J. L. Magrave. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, **31**, 281.
(11) E. M. Voigt, B. Meyer, A. Morelle et J. J. Smith. — *J. Mol. Spectrosc.*, 1970, **34**, 179.
(12) V. T. Jones et J. B. Coon. — *J. Mol. Spectrosc.*, 1973, **47**, 45.
(13) J. Y. Roncin, N. Damany et J. Romand. — *J. Mol. Spectrosc.*, 1967, **22**, 15.
(14) B. Katz, M. Brith, A. Ron, B. Sharf et J. Jortner. — *Chem. Phys. Letters*, 1968, **2**, 189 et **2**, 437.
(15) B. Katz, M. Brith, B. Sharf et J. Jortner. — *J. chem. Phys.*, 1969, **50**, 5195; 1970, **52**, 88.
(16) J. Y. Roncin et N. Damany. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 1967, **261**, 4697.
(17) E. Boursey et J. Y. Roncin. — *Phys. Rev. Letters*, 1971, **26**, 308.
(18) M. B. Robin, H. Basch, N. A. Kuebler, B. E. Kaplan et J. Meinwald. — *J. chem. Phys.*, 1968, **48**, 5037.
(19) Howard W. Sidebottom, C. C. Badcock, J. G. Calvert, G. W. Reinhardt, Blaine R. Rabe et E. K. Damon. — *J. amer. chem. Soc.*, 1971, **93**, 2587.
(20) H. D. Mettee. — *J. phys. Chem.*, 1969, **73**, 1071.
(21) C. Lalo et C. Vermeil. — *J. Photochem.*, 1974/75, **3**, 441.
(22) J. Fournier et J. Deson. — *J. Phys. E* (accepté pour publication).
(23) L. Abouaf Marguin. — *Thèse*, Paris VI, 1973.
(24) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss et R. B. Bird. — *Molecular theory of gases and liquids*, John Wiley, New York, 1964; *a*) p. 987; *b*) p. 1213; *c*) p. 1200.
(25) A. J. Merer. — *Discuss. Faraday Soc.*, 1963, **35**, 127.
(26) Y. Morino, Y. Kikuchi, S. Saito et E. Hirota. — *J. Mol. Spectrosc.*, 1964, **13**, 95.
(27) E. Boursey. — *Thèse*, Paris VI, 1973.
(28) J. Y. Roncin. — *Vacuum U.V. Radiation Physics*, Part II, chapter 6, Pergamon Press, 1974; *Chem. Phys. Lett.*, 1969, **3**, 408.
(29) T. Kihara et S. Koba. — *J. phys. Soc. Japan*, 1952, **7**, 348.
(30) T. M. Jordan, H. Warren Smith, W. E. Streib et W. N. Lipscomb. — *J. chem. Phys.*, 1964, **41**, 756.
(31) A. E. Curzon et A. T. Pawlowicz. — *Proc. Phys. Soc.*, 1965, **85**, 375.
(32) G. C. Pimentel. — *Formation and trapping of free radicals*, Academic Press, 1960, p. 69.
(33) G. L. Pollack. — *Rev. Mod. Phys.*, 1964, **36**, 748.
(34) R. S. Knox. — *Theory of Exciton*, Solid State Physics, suppl., 1963, **5**, 33.
(35) M. Curie et D. Curie. — « Questions actuelles en luminescence cristalline », Ed. de la *revue d'Optique théorique et instrumentale*, 1956.
(36) R. Voltz. — *Radiation Res. Rev.*, 1968, **1**, 301.
(37) E. W. Rothe, S. Y. Tang et G. P. Reck. — *J. chem. Phys.*, 1975, **62**, 3829.
(38) J. T. Randall et M. H. F. Wilkins. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1945, A **184**, 366.

Chapitre VII

INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT SUR LES ETATS ELECTRONIQUES DE MOLECULES (C_6H_6 - SO_2 - NO - CO) DISPERSEES EN MATRICE

I. INTRODUCTION.

Les résultats présentés dans ce travail sous forme d'articles (chapitres II, IV, V, VI) concernent la molécule de SO_2 et celle de C_6H_6. Une comparaison va être faite avec les résultats obtenus avec le même dispositif expérimental (chapitre III) concernant les deux molécules de NO et CO. Il est toujours souhaitable de se référer au cas des molécules diatomiques. De plus, cette comparaison qui porte sur des transitions de natures diverses mettra en évidence l'importance de ce critère sur certaines caractéristiques des émissions en phase solide. Le tableau VII, 1 récapitule les transitions observées ; la seule transition permise observée est NO (B - X). Toutes les autres sont interdites soit par symétrie, soit, le plus souvent, par multiplicité. Deux émissions n'ont été observées qu'en phase condensée : la phosphorescence du benzène et les bandes de NO (a - X).

molécule	transition observée	transition permise		Réf.
		par symétrie	par spin	
C_6H_6	$\tilde{A}^1B_{2u} - \tilde{X}^1A_{1g}$	non	oui	Chapitre IV et Chapitre V
	$\tilde{a}^3B_{1u} - \tilde{X}^1A_{1g}$	non	non	
SO_2	$\tilde{a}^3B_1 - \tilde{X}^1A_1$	oui	non	Chapitre VI
NO	$a^4\Pi - X^2\Pi$	oui	non	(1)
	$B^2\Pi - X^2\Pi$	oui	oui	
CO	$a^3\Pi - X^1\Sigma^+$	oui	non	(2)

Tableau VII, 1

Les données spectroscopiques concernant ces quatre molécules sont rappelées dans le paragraphe suivant en insistant sur les modifications apportées au spectre d'absorption par l'environnement.

II. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION.

1 - NO.

Entre 130 et 230 nm, le spectre d'absorption en phase gazeuse a pu être attribué à un mélange de 25 états de Rydberg et de 5 états de valence où les écarts vibrationnels sont irréguliers car ils sont fortement perturbés par les états de Rydberg (3).

En matrice, l'interprétation est simplifiée car les transitions de Rydberg n'apparaissent plus sur le spectre ; RONCIN, DAMANY et ROMAND (4) ont identifié trois transitions de valence $B^2\Pi$, $B'^2\Delta$ et $G^2\Sigma^-_1 - X^2\Pi$ pour lesquelles les espaces vibrationnels sont déperturbés Pour ces transitions, RONCIN (3) donne des déplacements vers le rouge par rapport à la phase gazeuse pour ces états de valence déperturbés (tableau VII, 2).

transition	ν cm^{-1}		
	Kr	Ar	Ne
$B^2\Pi - X^2\Pi$	- 350	- 185	- 70
$B'^2\Delta - X^2\Pi$	- 690	- 500	- 50
$G^2\Sigma^- - X^2\Pi$	- 970	- 605	- 70

Tableau VII, 2

2 - CO.

La comparaison pour cette molécule est plus difficile car les niveaux sont situés à très hautes énergies et trop près de la limite de transmission du fluorure de lithium. RONCIN, DAMANY et ROMAND (4) ont trouvé la transition $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ déplacée vers le rouge par rapport à la phase gazeuse de 65 à 1660 cm^{-1} suivant la matrice utilisée (Ne... Xe). La transition $B^1\Sigma^+$, de type Rydberg n'est pas

.../...

observée. Mais, cette transition se situe ($\lambda \lesssim 115$ nm (5)) en phase gazeuse à la limite du domaine spectral du dispositif expérimental et de plus elle est probablement déplacée vers les hautes énergies comme on peut s'y attendre pour ce type de transition.

3 - SO_2.

Grâce aux travaux de GOLOMB, WATANABE et MARMO (6) d'une part, et de WARNECK, MARMO et SULLIVAN (7) d'autre part, le spectre d'absorption est connu en phase gazeuse de 105 à 315 nm. Mais l'attribution des différentes bandes est loin d'être résolue. HAMADA et MERER (8) attribuent la première bande (λ_{max} = 290 nm) aux deux transitions, $^1A_2 - \tilde{X}^1A_1$ et $^1B_1 - \tilde{X}^1A_1$. Pour $\lambda < 135$ nm quelques structures ont été identifiées (6) à des transitions de Rydberg appartenant à une série qui converge au potentiel d'ionisation à 12,24 eV (6).

Cette méconnaissance des attributions rend difficile la comparaison avec les spectres obtenus par JONES et COON (9) pour $\lambda > 210$ nm en matrice de gaz rares. Pour les deux premières bandes, (λ_{max} = 290 et 220 nm) des déplacements de quelques centaines de cm^{-1} vers le rouge, par rapport à la phase gazeuse, peuvent être retenues (9) dont l'importance augmente avec la masse du gaz rare choisi comme matrice. Pour $\lambda < 210$ nm, le spectre pris dans ces conditions (en matrice) est totalement diffus et ne présente aucune caractéristique identifiable (10).

4 - C_6H_6.

Le spectre d'absorption du benzène en phase gazeuse présente une première bande d'absorption correspondant à la transition $\tilde{A}^1B_{2u} - \tilde{X}^1A_{1g}$ et une deuxième bande, avec un maximum à 210 nm, attribuée principalement à la transition $\tilde{B}^1B_{1u} - \tilde{X}^1A_{1g}$ avec la participation éventuelle d'un état de symétrie E_{2g} (12). La troisième bande correspondant à la

.../...

transition $\tilde{C}^1E_{1u} - \tilde{X}^1A_{1g}$, la seule bande $\pi\pi^*$ qui soit permise électroniquement, présente un maximum à 185 nm. Enfin, entre 180 et 134 nm, WILKINSON (13) a identifié 4 séries de transition de Rydberg sur un spectre très structuré qui convergent vers le potentiel d'ionisation à 9,25 eV.

Lorsque le benzène est dispersé dans les gaz rares ou dans l'azote, les 3 états de valence sont déplacés vers le rouge. En 1962, RONCIN et Collaborateurs (14) ont mesuré des déplacements moyens de 120 cm^{-1} pour la première bande, de 1500 et 1200 cm^{-1} pour les deux autres bandes. En 1970, KATZ, BIRTH, SHARF et JORTNER (15) donnent pour la 2ème et 3ème bande des déplacements dépendant de la matrice qui sont résumés dans le tableau VII, 3.

matrice	transitions	
	$\tilde{B}^1B_{1u} - \tilde{X}^1A_{1g}$	$\tilde{C}^1E_{1u} - \tilde{X}^1A_{1g}$
Ar	- 520 cm^{-1}	- 1130 cm^{-1}
Kr	- 780 cm^{-1}	- 1610 cm^{-1}
Xe	-1220 cm^{-1}	- 2350 cm^{-1}
N_2	- 780 cm^{-1}	- 1540 cm^{-1}

La partie structurée du spectre due aux transitions de Rydberg est remplacée par un spectre diffus (16) (17) sur lequel des épaulements ont été attribués :

a) au premier état de Rydberg déplacé vers le bleu de 6000 cm^{-1} à 1600 cm^{-1} en passant de l'argon au xénon (16),

b) à des états de type excitonique dits de Wannier, états de type hydrogénoïde, qui convergent vers la bande de conduction du cristal suivant le modèle décrit au chapitre I (paragraphe II,A,3).

.../...

III. PHOTOLUMINESCENCE EN PHASE GAZEUSE ET EN MATRICE.

Dans le tableau VII, 4 ont été récapitulés les émissions observées en phase gazeuse et en matrice lorsque les molécules de C_6H_6, SO_2, NO et CO sont excités respectivement. Les émissions de fragments lors de la photolyse de SO_2 en phase gazeuse ont été omises dans ce tableau (18). Certaines des expériences en phase gazeuse ont été conduites au laboratoire par J. MASANET (19) et C. LALO (18). Le dispositif expérimental utilisé diffère peu de celui décrit au chapitre III et a une sensibilité analogue dans le même domaine spectral (200 - 600 nm).

En matrice, l'émission des transitions interdites par spin prédominent, rendues probablement permises par couplage spin-orbite externe puisque l'intensité de ces émissions croît dans le sens Ar > Kr > Xe. En effet, si une seule transition électronique est observée (CO, SO_2), elle correspond à un changement de multiplicité ; lorsqu'on observe deux émissions (NO, C_6H_6), l'une d'entre elles (celle interdite par spin) n'est pas connue en phase gazeuse. Dans le cas de NO, le rapport des intensités de ces deux émissions ne varie pas en fonction de l'énergie d'excitation (entre 8,4 et 10 eV) ; au contraire, dans le cas du benzène, le rendement relatif de phosphorescence croît continuellement entre 6 et 10 eV.

Les émissions ayant toujours pour origine les niveaux $V' = 0$ de l'état excité, l'allure et l'interprétation du spectre sont simplifiés. Les écarts vibrationnels qu'on peut mesurer correspondent au niveau fondamental qui est ainsi sondé par l'état excité. Dans le cas de CO il a été possible de vérifier que les constantes de force étaient en bon accord avec les résultats de la spectroscopie infrarouge et les intensités des bandes vibroniques avec les facteurs de Frank-Condon (2).

En plus des émissions au cours de l'irradiation, des thermoluminescences sont observées après extinction de l'excitation. Dans le cas de SO_2 et de C_6H_6, cette

.../...

Tableau VII,4

$E_{exc.}$	C_6H_6		SO_2		NO		CO	
	gaz	en matrice	gaz	en matrice	gaz	en matrice	gaz	en matrice
4 eV			- Fluorescence - $\tilde{a}^3B_1 \rightarrow \tilde{X}^1A_1$	$\tilde{a}^3B_1 \rightarrow \tilde{X}^1A_1$				
5 eV	$\tilde{A}^1B_{2u} \rightarrow \tilde{X}^1A_{1g}$	- $\tilde{A}^1B_{2u} \rightarrow \tilde{X}^1A_{1g}$ - $\tilde{a}^3B_{1u} \rightarrow \tilde{X}^1A_{1g}$						
6 eV		"		"	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ (bandes γ) $B^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$ (bandes β)			
8,4 eV		"		"	"	$a^4\Pi \rightarrow X^2\Pi$ (bandes M) $B^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$		
10 eV		"	$\tilde{a}^3B_1 \rightarrow \tilde{X}^1A_1$	"	"	"		$a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$
11,8 eV				"	"		$a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ (photolyse de CO_2)	

émission est due à la phosphorescence de ces deux molécules respectivement. Ces thermoluminescences sont des phénomènes complexes qui peuvent avoir différentes origines selon les cas (chapitre VI, 4ème article) ; dans l'état actuel des résultats, il serait hasardeux de leur rechercher une seule interprétation.

IV. DEPLACEMENTS OBSERVES SUR LES SPECTRES.

Les déplacements sur les spectres d'émission que nous observons sont des perturbations mineures comparées aux modifications qui affectent les niveaux supérieurs (paragraphe II). Sur le tableau VII, 5, les résultats concernant NO (1), CO (2), SO_2 (20), C_6H_6 (chapitre V, 4ème article) sont comparés. Les déplacements sont donnés par rapport à la phase gazeuse ; quand l'émission considérée n'est pas observée en phase gazeuse, les déplacements ont été donnés par rapport à l'argon.

Dans le cas de SO_2 (20) et de C_6H_6, on a tenté d'interpréter les déplacements suivant les modèles décrits au chapitre I, paragraphe II. Mais ces modèles ne sont rigoureusement valables que pour un monocristal parfait ; or, les conditions de dépôt choisies de façon à éviter la formation d'agrégats de molécule "impureté" conduisent à la formation d'une couche polycristalline. Ces modèles constituent donc déjà de ce point de vue une approximation.

1) $\sigma_{impureté} < \sigma_{matrice\ (SO_2)}$

Les résultats concernant les déplacements des bandes de phosphorescence $\tilde{a} - \tilde{X}$ en fonction des différentes matrices utilisées ont été traités par LALO et VERMEIL (20) suivant la méthode décrite au chapitre I, paragraphe II.A.

.../...

Tableau VII, 5

impureté	transition	matrice				Réf.
		N_2	Ar	Kr	Xe	
		3,695	3,405	3,64	3,96	σ en Å (21)
C_6H_6	$\tilde{a}^3B_{1u} \rightarrow \tilde{X}^1A_{1g}$			- 60(Ar)	- 135 (Ar)	Chapitre V (3e article)
($\sigma \geqslant$ 5,27 Å)	$\tilde{A}^1B_{2u} \rightarrow \tilde{X}^1A_{1g}$		- 90	- 370 - 100	- 370 - 100	
SO_2 (σ = 4,026 Å)	$\tilde{a}^3B_1 \rightarrow \tilde{X}^1A_1$	- 260	- 330 - 200	- 380	- 470	(20)
NO (σ = 3,47 Å)	$a^4\Pi \rightarrow X^2\Pi$ $B^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$	+ 390	- 130			(1)
CO (σ = 3,58 Å)	$a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$		- 800	- 2 800	0	(2)

Cette molécule a un diamètre d'interaction σ, comparable à celui des atomes ou des molécules utilisés comme matrice (voir tableau VII, 5). En supposant dans tous les systèmes étudiés un potentiel d'interaction de type Lennard-Jones, LALO et VERMEIL (20) ont rendu compte des déplacements observés par une diminution de la polarisabilité de SO_2 lors de la transition $\tilde{a}^3 B_1 \rightarrow \tilde{X}^1 A_1$. Ceci reste vrai, que le terme inductif soit pris ou non en considération (pour calculer la variation de ce terme entre les deux états de la transition une valeur calculée a été prise pour le moment dipolaire μ^* de l'état $\tilde{a}^3 B_1$ (22).

2) $\sigma_{impureté} > \sigma_{matrice\ (C_6H_6)}$. (Chapitre V, 3ème article).

Si on admet que la molécule de benzène occupe un site substitutionnel dans le réseau cubique face centrée comprimé, on doit introduire un facteur de correction a pour la distance entre la molécule et ses plus proches voisins pour qu'un potentiel d'interaction de type Lennard-Jones puisse décrire le système (Chapitre I, paragraphe II) (21). Ce facteur est égal à 1,10, 1,09, 1,085 et 1,06 pour les matrices d'argon, de krypton, d'azote et de xénon respectivement (23). Avec les valeurs de σ connues dans la littérature pour la molécule de benzène (24), si une telle correction n'était pas faite, le potentiel d'interaction serait répulsif pour l'état fondamental.

Si on considère a constant pour les deux états électroniques, on peut déduire les paramètres d'interaction de Lennard-Jones pour l'état excité selon la méthode décrite pour $\sigma_{impureté} < \sigma_{matrice}$. En prenant $\varepsilon_a = 306\ cm^{-1}$ et $\sigma_a = 5,27$ Å pour l'état fondamental (24), on calcule $\varepsilon_a^* = 365\ cm^{-1}$ et $\sigma_a^* = 5,33$ Å pour l'état triplet. σ^* étant supérieur à σ, si on garde le même a pour l'état excité, le potentiel d'interaction sera toujours répulsif. Ainsi, T_{o-o}, l'origine de la transition $\tilde{a}^3 B_{1u} - \tilde{X}^1 A_{1g}$ pour la molécule isolée peut être calculée comme étant égale à 29 340 cm^{-1} ; ceci correspond en effet à un déplacement

.../...

vers le bleu en matrice ; cette valeur se compare assez mal à celle obtenue en phase gazeuse en présence de plusieurs atmosphères d'oxygène, $T_{o-o} = 29516 \pm 9\ cm^{-1}$ (25). Mais, étant donné l'approximation faite sur a, la méthode utilisée est sujette à caution et la valeur trouvée pour T_{oo} ne permet pas de tester le modèle choisi. Enfin ce modèle est tout à fait insuffisant dans le cas de la fluorescence où un déplacement variable, mais toujours vers le rouge par rapport à la phase gazeuse,est observé pour les différentes bandes vibroniques dans les matrices de krypton et de xénon.

V. CARACTERISTIQUES DES SPECTRES D'EMISSION DUES A L'INTERACTION DES PHONONS.

Les émissions décrites dans ce travail obéissent à des règles de sélection différentes (tableau VII. 1). Comme nous l'avons montré (chapitre I) les interactions dynamiques dépendent d'abord du type de la transition concernée,nous avons donc pu faire une analyse comparative de l'influence de ces interactions sur les émissions observées.

1) Cas d'une transition interdite par symétrie. (chapitre V, 3ème article).

Les émissions,observées dans le cas du benzène, correspondant à deux transitions interdites par symétrie. La bande o-o de la transition $\tilde{a}^3B_{2u} - \tilde{X}^1A_{1g}$ est, cependant, observée mais avec un maximum qui ne coïncide pas avec l'origine de cette transition. Cette bande peut être induite par l'action des phonons (chapitre I) et le déplacement du maximum par rapport à l'origine de la transition doit correspondre à la fréquence d'un mode de phonons particulièrement actif dans cette levée d'interdiction.

On observe une variation de l'intensité de cette bande o-o en fonction de la matrice que l'on a reliée avec une variation relative des masses : impureté - matrice, $m_{Ar} = 40 < m_{C_6H_6} = 78 < m_{Kr} = 84 < m_{Xe} = 131$.

.../...

2) Cas des transitions seulement interdites par spin.

Nous comparons dans ce paragraphe l'interaction sur les transitions suivantes :

SO_2 ($\tilde{a}^3B_1 \longrightarrow \tilde{X}^1A_1$)

CO ($a^3\Pi \longrightarrow X^1\Sigma^+$)

NO ($a^4\Pi \longrightarrow X^2\Pi$)

en fonction du classement fait par HOCHTRASSER et PRASSAD (26). Doivent être inclus dans cette catégorie, les bandes vibroniques des émissions du benzène ; ces bandes rendues permises par interaction vibronique se comportent vis-à-vis des interactions dynamiques comme des transitions qui ne sont plus qu'interdites par spin.

a) Distorsion importante : C_6H_6.
(chapitre V, 3ème article).

Etant donné le diamètre de Van der Waals de cette molécule par rapport à la dimension du site dans les matrices utilisées, on admettra une distorsion importante. Les bandes vibroniques sont dissymétriques et fortement dégradées vers les basses énergies dans les matrices de krypton et de xénon. Mais d'après les attributions faites sur le spectre, le maximum correspond à la transition vibronique pure ; nous sommes donc dans un cas de couplage faible (26). Mais la force de ce couplage augmente dans le sens Ar > Kr > Xe.

b) Faible distorsion : SO_2.

LALO et VERMEIL (20) attribuent l'élargissement des bandes de la transition $\tilde{a}^3B_1 \longrightarrow \tilde{X}^1A_1$ en matrice de xénon de krypton et d'azote à des processus multiphononiques dûs à un couplage électron phonon fort. En matrice d'argon, le couplage électron-phonon apparait plus faible puisque la transition zéro phonon est observée.

.../...

Maintenant, par rapport au cas du benzène, le couplage apparait plus fort pour la molécule de SO_2 où la bande de phonons est de toute façon prépondérante par rapport à la zéro-phonon.

c) Cas de CO.

Dans ce cas, la distorsion est encore plus faible que dans le cas de SO_2. FOURNIER, DESON et VERMEIL (2) observent une très grande variation de la largeur des bandes de la transition a-X, en fonction de la matrice. Les bandes plus étroites sont observées en matrice de Xe. C'est aussi dans cette matrice qu'un déplacement nul est observé par rapport à la phase gazeuse. Dans ce cas où $\sigma_{Xe} > \sigma_{CO}$, la molécule de CO a donc le spectre de la molécule libre, ce sont des conditions idéales de travail, molécule isolée et très faiblement couplée avec le réseau.

Dans les deux autres matrices, Ar, Kr, le couplage existe et augmente en passant de l'argon au krypton, nous sommes ramenés à un comportement analogue à celui des bandes de phosphorescence du benzène et de SO_2.

3) Cas d'une transition totalement permise NO (B-X).

Une telle transition, B-X de NO, a été observée par FOURNIER en matrice d'argon et d'azote. Dans ces conditions d'observation, les bandes qui constituent cette transition sont étroites et symétriques en comparaison de celles de la transition a-X, transition interdite par spin. Les interactions dynamiques sur cette transition totalement permise sont donc négligeables dans nos conditions expérimentales. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par FROSCH (27) en irradiant NO : Ar par les rayons X.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VII

(1) J. FOURNIER, article en préparation.

(2) J. FOURNIER, J. DESON et C. VERMEIL, Optics Communications, 16, 110 (1976).

(3) J.Y. RONCIN, International Series of Monographs in Natural Philosophy. "Some Aspects of Vacuum U.V. Radiation Physics" Ed. by N. Damany, 1974, (Pergamon Press), p. 169.

(4) J.Y. RONCIN, N. DAMANY et J. ROMAND, J. Mol. Spectrosc., 22, 154 (1967).

(5) G. HERZBERG, "Spectra of Diatomic Molecules" (D. Van Nostrand Company, Inc.) (1950), p.522.

(6) D. GOLOMB, K. WATANABE et F.F. MARMO, J. Chem. Phys., 36, 958 (1962).

(7) P. WARNECK, F.F. MARMO, J.O. SULLIVAN, J. Chem. Phys., 40, 1132 (1964).

(8) Y. HAMADA et A.J. MERER, Can. J. Phys., 52, 1443 (1974).

(9) V.T. JONES et J.B. COON, J. Mol. Spectrosc., 47 45 (1973).

(10) J.Y. RONCIN, Communication privée.

(11) G. HERZBERG, "Spectra of polyatomic Molecules" (D. Van Nostrand Company, Inc.) (1966), p. 555.

(12a) J. KARWOWSKI, Chem. Phys. Lett., 18, 47 (1973).

(12b) G.C. MORRIS et J.G. ANGUS, J. Mol. Spectrosc., 45, 271 (1973)

(13) P.G. WILKINSON, Can. J. Phys., 34, 596 (1956).

(14) J.Y. RONCIN, S.Y. CH'EN, J. GRANIER et N. DAMANY-ASTOIN, Spectrochim. Acta, 18, 907 (1962).

(15) B. KATZ, M. BRITH, B. SHARF et J. JORTNER, J. Chem. Phys., 52, 88 (1970)

(16) B.KATZ, M.BRITH, B.SHARF et J.JORTNER, J. Chem. Phys. 50, 5195 (1969);

.../...

(17) J.G. ANGUS, G.C. MORRIS, Mol. Crystals and Liq. Crystals, 11, 309 (1970).

(18) C. LALO et C. VERMEIL, J. Photochem., 3, 441 (1974-1975).

(19) J. MASANET, communication privée.

(20) C. LALO et C. VERMEIL, J. Chim. Phys., 73, 609 (1976)

(21) MC CARTY Jr, J. Chem. Phys., 52, 4973 (1970).

(22) J. BAUDET, Laboratoire de Biochimie Théorique, C.N.R.S., 15, rue Pierre et Marie Curie, Paris.

(23) Les calculs on été effectués par E. BOURSEY, Laboratoire des Interactions Moléculaires et des Hautes Pressions, C.N.R.S., Bellevue, 92190 MEUDON.

(24a) J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS et R.B. BIRD, "Molecular Theory of Gases and Liquids" (New York, John Wiley and Sons, Inc.) (1954), p. 1112

(24b) J.O. HIRSCHFELDER, C. CURTISS et R.B. BIRD, "Molecular Theory of Gases and Liquids" (New York, John Wiley and Sons, Inc.) (1954), p. 1213.

(25) G.W. KING et E.H. PINNINGTON, J. Mol. Spectrosc., I5, 394 (1965).

(26) R.M. HOCHTRASSER et P.N. PRASSAD, J. Chem. Phys., 56, 2814 (1972).

(27) R.P. FROSCH, Thèse California Institute of Technology, 1965.

C O N C L U S I O N

L'ensemble de cette thèse constitue une contribution à la connaissance du comportement photolytique de molécules dispersées en matrice. Le principal résultat original de ce travail est certainement l'observation de l'augmentation de la phosphorescence par rapport à la fluorescence avec l'énergie d'excitation lorsque le benzène est dispersé en matrice de gaz rares. Nous avons été amenés à conclure (chapitres IV et V, 2ème et 3ème articles) que l'état triplet a n'est pas seulement peuplé à partir du premier état singulet A. La connaissance des processus qui conduisent à la population des états émetteurs à partir de l'absorption photonique par un état électronique élevé est essentiellement un problème de transitions non radiatives.

D'après ROBINSON (1), on peut s'attendre à une augmentation du rapport $\bar{\Phi}_P / \bar{\Phi}_F$ avec l'énergie d'excitation si la densité d'états est suffisante pour peupler directement des états triplets supérieurs. Mais peut-on s'attendre ainsi à une variation de ce rapport d'un facteur 20 (en matrice d'argon entre 6 et 10 eV)?

Bien que la relaxation vibrationnelle soit rapide, puisque toutes les transitions observées sont vibrationnellement relaxées, nos résultats mettent en défaut la loi de KASHA (2) selon laquelle après absorption photonique, on assiste, en phase condensée, à une désactivation rapide vers le premier singulet par relaxation vibrationnelle. Cette loi est aussi mise en cause, aussi bien en phase condensée qu'en phase gazeuse par le travail de KLOCHKOV et BOGDANOV (3). Ils montrent que dans le cas de la β-naphtylamine, la désactivation des états électroniques supérieurs S_n ne se fait pas seulement par conversion interne vers S_1 (état fluorescent) mais par des processus du type:

.../...

$S_n \longrightarrow S_o$

$S_n \longrightarrow T_m$

$S_n \longrightarrow$ dissociation

Nous pensons qu'il existe des transitions de ce type dans notre système, spécialement $S_n \longrightarrow T_m$.

Les résultats contenus dans ce travail sont insuffisants pour tenter d'établir un schéma cinétique de la dissipation de l'énergie. D'autres approches expérimentales du système seraient nécessaires.

1) Etendre le domaine spectral de détection aussi bien vers les hautes énergies (ultraviolet lointain) que vers les basses (proche infrarouge) afin d'être sûr qu'aucune émission à partir des états supérieurs (S_2 par exemple dans le cas du benzène) ou entre ces états n'est pas observable.

2) Utiliser d'autres sources d'excitation qui permettraient une étude plus fine en énergie. Notre conclusion résulte de trois points seulement (6, 8,4 et 10 eV). Nous n'avons pas, en effet, pu comparer les résultats à 6 et à 5 eV (voir 3ème article). Il pourrait donc exister une rupture dans la variation du rapport $\bar{\Phi}_P / \bar{\Phi}_F$, au seuil d'apparition des charges par exemple aux environs de 8 eV (4), sans que nous ayons pu la mettre en évidence.

3) Déterminer des rendements quantiques absolus à l'aide desquels un bilan énergétique pourrait être établi et des constantes de vitesse évaluées. Et l'augmentation du rapport $\bar{\Phi}_P / \bar{\Phi}_F$ pourrait être attribuée avec certitude

.../...

à une augmentation de Φ_P, une diminution de Φ_F ou une variation des deux rendements.

4) Enfin l'étude de la décroissance des signaux en fonction du temps devrait permettre de rechercher un éventuel effet de cascade sur le déclin de la phosphorescence.

BIBLIOGRAPHIE DE LA CONCLUSION

(1) G.W. ROBINSON et R.P. FROSCH, J. Chem. Phys., 37, I962 (1962); 38, 1187 (1963).

(2) M. KASHA, Discuss. Farady Soc., 9, 14 (1950).

(3) V.P. KLOCHKOV et V.L. BOGDANOV, Opt. Spectrosc., 39, 374 (1975).

(4) Z. OPHIR, B. RAZ, J. JORTNER, V. SAILE, N. SCHWENTNER, E.E. KOCH, M. SKIBOWSKI et W. STEINMANN, J. Chem. Phys., 62, 650 (1975).